



Maria Margarida de Sousa dos Santos

Licenciada em Conservação e Restauro

**Cerâmica Arqueológica, estudo
comparativo da eficácia inicial de dois
consolidantes – polímero acrílico e
silicato de etilo**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Conservação e Restauro

Orientadora: Prof. Doutora Maria Amélia Alves Rangel
Dionísio, Instituto Superior Técnico
Co-orientadora: Dra. Augusta Raquel Ferreira Moniz Lima,
Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Maria João Seixas de Melo
Arguente: Prof. Doutora Ana Maria Martelo Ramos
Vogais: Prof. Doutora Maria Amélia Alves Rangel Dionísio
Dra. Augusta Raquel Ferreira Moniz Lima



**FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA**

Setembro de 2011



Maria Margarida de Sousa dos Santos

Licenciada em Conservação e Restauro

**Cerâmica Arqueológica, estudo
comparativo da eficácia inicial de dois
consolidantes – polímero acrílico e
silicato de etilo**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Conservação e Restauro

Orientadora: Prof. Doutora Maria Amélia Alves Rangel
Dionísio, Instituto Superior Técnico

Co-orientadora: Dra. Augusta Raquel Ferreira Moniz Lima,
Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Maria João Seixas de Melo

Arguente: Prof. Doutora Ana Maria Martelo Ramos

Vogais: Prof. Doutora Maria Amélia Alves Rangel Dionísio
Dra. Augusta Raquel Ferreira Moniz Lima



**FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA**

Setembro de 2011

**Cerâmica arqueológica, estudo comparativo da eficácia inicial de dois
consolidantes – polímero acrílico e silicato de etilo**

“Copyright”

Maria Margarida de Sousa dos Santos, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2011

“A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor”.

Agradecimentos

Aproveito a oportunidade para agradecer a uma das pessoas que mais contribuiu para a formação e o desenvolvimento da conservação e restauro em Portugal com empenho, rigor e paixão, a Dr.^a Adília Alarcão.

Agradeço ao Professor Doutor António Pires de Matos pelo incentivo que me deu para continuar a estudar.

Agradeço igualmente à equipa do Centro de Petrologia e Geoquímica do Instituto Superior Técnico pelo suporte técnico, científico e financeiro do sub-projecto DECASTONE, nomeadamente ao Professor Doutor Manuel Francisco Costa Pereira, ao Professor Doutor António Álvares Serrão Maurício e à D. Maria Ernestina Gois Figueiras.

À Eng.^a Catarina Pereira Miguel do Laboratório Científico do Departamento de Conservação e Restauro da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, o apoio científico (FTIR).

À Dr.^a Augusta Raquel Ferreira Moniz Lima do Departamento de Conservação e Restauro e Unidade de Investigação VICARTE Vidro e Cerâmica para as Artes - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, o incentivo para desenvolver este estudo, a orientação, o apoio técnico-científico e a disponibilidade.

À Prof. Doutora Maria Amélia Alves Rangel Dionísio do Centro de Petrologia e Geoquímica do Instituto Superior Técnico, agradeço o suporte técnico, científico e financeiro do sub-projecto DECASTONE, realçando a parte humana e a simplicidade.

À D. Ana Maria Martins a disponibilidade e simpatia.

Às minhas amigas Paula Alexandra Saraiva Vieira Guerra Correia, pelas ajuda nas traduções, e à Maria Helena Martins Figueiredo o encorajamento e o apoio gráfico.
Aos amigos e colegas pelo incentivo e paciência.

Ao meu marido e aos meus filhos a compreensão, o apoio e carinho.

À minha mãe, que sempre esteve presente, agradeço todo o apoio.

Resumo

É frequente, em peças de cerâmica arqueológica, o aparecimento de fenómenos de desagregação. Para a conservação deste material há a necessidade de aplicação de produtos que aumentem a sua coesão e resistência mecânica. Dado existirem poucos trabalhos científicos sobre o desempenho de consolidantes alternativos, a utilizar em cerâmica arqueológica, sentiu-se a necessidade de desenvolver um trabalho laboratorial sobre essa temática. Assim, efectuou-se o estudo comparativo de avaliação da eficácia inicial de dois produtos comerciais, o Tegovakon V® e o Paraloid B-72®, como consolidantes. Foram utilizados provetes (sãos) em cerâmica vermelha cozida a 980 °C. Os consolidantes foram aplicados por imersão total e por pincelagem.

A cerâmica foi caracterizada por DRX e os consolidantes por FTIR. A micro-estrutura da cerâmica foi caracterizada, antes e após a consolidação, por MEV-EDE, PM e μ -CT.

A eficácia inicial do processo de consolidação foi avaliada através de uma série de ensaios laboratoriais, nomeadamente: porosidade acessível à água, absorção de água por capilaridade, velocidade de propagação de ondas longitudinais, resistência à compressão pontual, ângulo de contacto, tempo de absorção da micro-gota e caracterização colorimétrica.

A consolidação é um procedimento que interfere nas propriedades físicas e comportamentais da cerâmica intervencionada. Essas alterações nas propriedades da cerâmica são função do consolidante e do método de aplicação. Nos provetes consolidados, por imersão, com Tegovakon V® verificou-se a redução de 62% da porosidade e 98% da capilaridade, o aumento de 4,8% da resistência mecânica e a alteração de ΔE de aproximadamente 7,7.

Nos provetes consolidados, por imersão, com Paraloid B-72® verificou-se a redução de 4,5% da porosidade e 87% da capilaridade e o aumento de 4,5% da resistência mecânica. A alteração de ΔE , aproximadamente 12, foi superior nos provetes consolidados por pincelagem.

Com base nestes resultados podemos afirmar que o consolidante que apresenta melhor desempenho, no que diz respeito à eficácia inicial, é o Tegovakon V® aplicado por imersão.

Palavras-chave

Cerâmica arqueológica, consolidação, silicato de etilo, Paraloid B-72, eficácia inicial.

Divulgação do Trabalho

Para esta dissertação foram desenvolvidos vários estudos para avaliar a eficácia inicial de dois tipos de consolidante (silicato de etilo e polímero acrílico) no tratamento de consolidação de cerâmica arqueológica, dos quais resultou um poster e uma publicação:

- Apresentação, sob a forma de poster, na Conferência Internacional **ICOM-CC Triennial XVI Conference**, que decorreu em Lisboa nos dias 19-23 de Setembro de 2011.
- Encontra-se em fase de preparação um artigo, com o título “**Comparative study of the initial effectiveness of an acrylic polymer and ethyl silicate in the consolidation of archaeological ceramics**”, para a revista internacional com arbitragem científica **Journal of Cultural Heritage**.

Abstract

Archaeological ceramic objects present non rarely disintegration problems. Therefore it may be necessary some form of consolidation to restore some strength. However there are not many scientific studies regarding their behaviour with this type of substrate, especially in what concerns ethyl silicate.

In this study we present the results regarding the evaluation of the initial effectiveness of two commercial products, Tegovakon V® and Paraloid B-72®, in ceramic (sound) probes. For this purpose, it were used, red ceramic paste probes fired at 980°C.

Consolidants were applied on the dry ceramic material by brushing and by total immersion to evaluate the influence of the application procedure on the absorption of products and on subsequent consolidation.

The ceramic was characterized by XRD and the consolidants were characterized by FTIR. The ceramic body microstructure was characterized, before and after consolidation, by FESEM-EDS, by MP and μ -CT.

The initial effectiveness of consolidation was evaluated through a series of tests such as open porosity accessible to water, water absorption by capillarity, ultrasound velocity, point-load strength, static contact angle, time of micro-drop absorption and colorimetry.

Consolidation is a procedure that interferes on the physical and behavioral properties of the ceramic. Those properties differ with the method of application and type of consolidant used. Thus, in specimens consolidated by total immersion in Tegovakon V® there was a reduction of 62% in porosity and 98% in capillarity, a 4,8% increase in point-load strength and ΔE with average in the order of 7,7.

In specimens consolidated by total immersion with Paraloid B-72® there was a reduction of 4,5% in porosity and 87% by capillarity, an increase of 4,5% in point-load strength and ΔE to 12 (brush application).

Based on these results we can say that Tegovakon V®, applied by immersion, showed the best performance, with regard to the initial effectiveness.

Keywords

Archaeological ceramics, consolidation, ethyl silicate, Paraloid B-72, initial effectiveness.

Índice de matérias

1. Introdução	1
2. Materiais e métodos	3
2.1 Materiais	3
2.2 Métodos	3
2.2.1 - Produção dos provetes	4
2.2.2 - Consolidação	4
2.2.3 - Caracterização mineralógica da cerâmica	5
2.2.4 - Caracterização química dos consolidantes	6
2.2.5 - Caracterização da presença de produtos consolidantes	6
2.2.6 - Avaliação da eficácia inicial dos consolidantes	7
3. Resultados e discussão	9
3.1 Caracterização mineralógica da cerâmica	9
3.2 Caracterização química dos consolidantes	11
3.3 Análise micro-estrutural	12
3.3.1 Microscopia electrónica de varrimento com espectroscopia de raios X dispersiva de energias	12
3.3.2 Porosimetria de mercúrio	15
3.3.3 Microtomografia de raios X	16
3.4 Caracterização da presença dos consolidantes	16
3.5 - Avaliação da eficácia inicial dos consolidantes	18
3.5.1 - Porosidade aberta acessível à água	18
3.5.2 - Absorção de água por capilaridade	18
3.5.3 - Velocidade de propagação de ondas longitudinais	20
3.5.4 - Resistência à compressão pontual	22
3.5.5 - Ângulo de contacto estático cerâmica-água e tempo de absorção da micro-gota	23
3.5.6 - Caracterização colorimétrica	25
Conclusão	27
Referências	29
Anexo I – Materiais, fichas técnicas.	33
Anexo II – Tabela com a metodologia geral do trabalho.	40
Anexo III – Procedimentos experimentais.	41
Anexo IV – Tabela do Paraloid B-72® analisado por FTIR e espectros de referência. Tabela do Tegovakon V® analisado por FTIR e espectros de referência.	45
Anexo V – Resultados dos vários ensaios.	47
Anexo VI – Microfotografias da estrutura cerâmica antes e após a consolidação, por MEV-EDE.	49

Índice de figuras

Fig.2.1 - Exemplo dos provetes de ensaio: (a) provete cru, húmido; (b) provete cru, seco, onde se pode observar a retracção após secagem.	4
Fig.2.2 - Interior da secção transversal de um provete após a cozedura, em que se pode observar a uniformidade cromática resultante da cozedura.	4
Fig.2.3 - Aspecto geral dos 4 grupos de provetes consolidados.	5
Fig.3.1 - Difractograma de pó das amostras da pasta cerâmica crua (a), da pasta cerâmica após cozedura, a 1cm (b) e 2cm (c) de profundidade.	9
Fig.3.2 - Espectro FTIR do Paraloid B-72®.	11
Fig.3.3 - Espectro FTIR do Tegovakon V®.	12
Fig.3.4 - Secção transversal do corpo cerâmico não consolidado onde se procura evidenciar a estrutura porosa.	13
Fig.3.5 - Microfotografias da secção transversal do corpo cerâmico após a consolidação.	14
Fig.3.6 - Observação por MEV-EDE da actuação dos produtos consolidantes.	14
Fig.3.7 - Valores médios do diâmetro de acesso aos poros antes e após consolidação.	15
Fig.3.8 - Polígono de frequência da distribuição média do volume de poros em amostras cerâmicas submetidas a consolidação com diferentes produtos e sua comparação com a amostra padrão.	16
Fig.3.9 - Valores médios (\pm desvio-padrão) da quantidade de consolidante absorvido pelo substrato cerâmico.	17
Fig.3.10 - Valores médios (\pm desvio-padrão) da quantidade de produto consolidante retido pelo substrato cerâmico.	17
Fig.3.11 - Valores médios (\pm desvio-padrão) de porosidade acessível à água para os provetes cerâmicos antes e após a consolidação.	18
Fig.3.12 - Comparação das curvas cinéticas de absorção de água por capilaridade dos provetes de cerâmica antes e após a consolidação.	20
Fig.3.13 - Velocidade de propagação ultrassónica antes e após os tratamentos de consolidação.	21
Fig.3.14 - Resistência média à compressão pontual.	22
Fig.3.15 - Aspecto geral dos provetes após o ensaio de resistência à compressão pontual onde se pode observar a tipologia de fracturas geradas.	22
Fig.3.16 - Representação esquemática de uma gota de água depositada sobre uma superfície sólida (cerâmica), aquando da posição de equilíbrio e marcação do ângulo de contacto entre o sólido e o líquido.	23
Fig.3.17 - Evolução temporal do ângulo de contacto estático para os provetes consolidados por imersão.	24
Fig.3.18 - Evolução temporal do ângulo de contacto estático dos provetes consolidados por pincelagem.	24

Fig.3.19 - Determinação do ângulo de contacto estático medido no corte transversal dos provetes consolidados com silicato de etilo, por pincelagem.	25
Fig.3.20 - Alteração da cor dos provetes consolidados em comparação com o provete de referência (proвете não consolidado).	26
Fig.3.21 - Diferença de cor média (\pm desvio-padrão) dos provetes cerâmicos estudados, após a consolidação	26
Anexo III	
Fig. III.1 – Equipamento utilizado para a determinação do ângulo de contacto estático e tempo de absorção da micro-gota.	42
Fig. III.2 – Equipamento utilizado no ensaio de resistência à compressão pontual.	42
Fig. III.3 – Equipamento utilizado para a determinação da velocidade de propagação de ondas longitudinais.	43
Fig. III.4 – Representação do provete e localização dos pontos medidos.	43
Fig. III.5 – Espectrocolorímetro usado para a caracterização da cor.	44
Anexo IV	
Fig. IV.1 - Espectro de referência do Paraloid B72®	45
Fig. IV.2 - Espectro de referência do Tegovakon V®	46

Índice de tabelas

Tabela 2.1 - Referência dos provetes, respectivo consolidante e técnica de aplicação.	5
Tabela 3.1 - Lista dos minerais existentes na cerâmica crua e cozida a 980°C, analisada por DRX.	10
Anexo II	
Tabela II.1 – Identificação dos provetes, das análises e dos ensaios efectuados.	40
Anexo IV	
Tabela IV.1 - Picos e vibrações associados ao espectro FTIR do Paraloid B-72® (variação dos números de onda entre 650-4000)	45
Tabela IV.2 - Picos e vibrações associados ao espectro FTIR do Tegovakon V® (variação dos números de onda entre 400-4000)	46
Anexo V	
Tabela V.1 - Caracterização da presença de consolidante (AS).	47
Tabela V.2 – Porosidade aberta acessível à água.	47
Tabela V.3 – Coeficiente de absorção de água por capilaridade.	47
Tabela V.4 – Incremento da velocidade de propagação ultrassónica medida nas três faces (%).	48
Tabela V.5 – Valores de resistência à compressão pontual.	48
Tabela V.6 – Variação da cor nas coordenadas L* a* b*.	48

Abreviaturas e siglas

DRX – Difracção de raios X

FTIR – Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier

MEV-EDE – Microscopia electrónica de varrimento acoplada a espectroscopia de raios X dispersiva de energia

PM – Porosimetria de mercúrio

μ -CT – Microtomografia de raios-X

ΔE – Variação média da cor

XRD – X-ray diffraction

FESEM-EDS – Scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy

MP – Mercury porosimetry

T_g – Temperatura de transição vítrea

p/V – peso/volume

1. Introdução

No decorrer de escavações arqueológicas encontram-se frequentemente cerâmicas que apresentam patologias específicas, das quais se destacam para este estudo, os problemas de coesão do corpo cerâmico (superficiais ou em profundidade), que podem levar à perda parcial ou total das peças. Estas patologias resultam das condições de enterramento aliadas às técnicas de fabrico (baixas temperaturas de cozedura, qualidade da matéria prima) e ao uso das mesmas durante o seu tempo útil.

O recurso a produtos consolidantes é, assim, em muitos casos inevitável e a escolha do conservador restaurador deverá ser criteriosa. A consolidação tem assim, como objectivo, aumentar a coesão e a adesão dos constituintes da cerâmica, modificando em simultâneo a sua estrutura porosa, para que o material consolidado seja mais resistente às agressões externas, sejam elas de natureza física, mecânica ou química.

Alguns dos requisitos mais importantes dos produtos consolidantes são: eficácia elevada, nenhuma ou baixa nocividade, durabilidade elevada, facilidade de aplicação, baixa viscosidade e consequente bom poder de penetração, boa adesão ao substrato, permitir a retratabilidade da área intervencionada e não facilitar a “instalação” de elementos nocivos. Para além da escolha do consolidante mais adequado para determinada cerâmica e/ou estado de alteração a si associado, é também muito importante a escolha do solvente (isto porque a maioria dos consolidantes é sólido, constituindo o solvente o veículo de introdução do produto consolidante no corpo cerâmico), a forma segundo o qual vai ser aplicado (por imersão, a pincel, etc.), a concentração e a tensão superficial da solução, o tempo de contacto entre a cerâmica e a solução e ainda as condições de temperatura e humidade relativa envolvente. O êxito de um tratamento deste género depende da profundidade de penetração alcançada e da distribuição do produto no interior do corpo cerâmico, evitando a formação de interfaces constituídas por materiais com comportamentos mecânicos distintos e que após um período de tempo razoável (alguns dias ou semanas) confere aumento da resistência mecânica (aumento de coesão), com menor variação de cor e brilho.

Se sob o ponto de vista teórico é relativamente simples caracterizar um bom consolidante para materiais porosos, na prática, e apesar de se ter sempre em mente estes requisitos, a avaliação do seu desempenho revela-se um processo extremamente complexo.

Assim, no presente estudo foi efectuada a avaliação comparativa do desempenho, no que respeita à eficácia inicial, de dois produtos comerciais, como consolidantes de materiais cerâmicos: um polímero acrílico - Paraloid B-72® (que se comercializa sólido) e um silicato de etilo - Tegovakon V® (que se comercializa em solução diluída em *white spirit*), muito usados em conservação de materiais cerâmicos e pétreos, respectivamente [1-6].

Os provetes para estudo foram produzidos e cozidos em laboratório, tendo por base uma pasta cerâmica vermelha comercial. Estes provetes foram consolidados no seu estado são.

Os métodos de aplicação dos consolidantes nos provetes cerâmicos consistiram em imersão total e pincelagem de uma das faces.

Posteriormente, seguiu-se a realização de uma série de análises e ensaios que permitiram caracterizar e avaliar a eficácia inicial da consolidação para cada um dos consolidantes e métodos usados.

Na caracterização da composição e microestrutura da cerâmica foram usadas como técnicas analíticas a Difracção de raios X (DRX), a Microscopia electrónica de varrimento acoplada à espectroscopia de raios X dispersiva de energias (MEV-EDE), Porosimetria de mercúrio e a Microtomografia de raios X. Para a caracterização química dos consolidantes foi usada a Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Para a avaliação da eficácia inicial dos dois consolidantes testados foram comparados os seguintes parâmetros no corpo cerâmico, antes e após aplicação do consolidante:

- estimação da profundidade de penetração do consolidante e modo de interacção com o substrato;
- variação da capacidade de absorção de água, seja em termos de porosidade aberta, seja em termos de absorção de água por capilaridade;
- variação da resistência mecânica à compressão pontual;
- variação da velocidade de propagação das ondas ultrassónicas;
- variação das coordenadas cromáticas.

2. Materiais e métodos

2.1 - Materiais

Para a produção dos provetes em cerâmica foi utilizada uma pasta vermelha tradicional (Ref. PE*E da marca Ceramica Collet S.A, cf. ficha técnica, Anexo I). A selecção deste tipo de pasta deve-se ao facto de esta ser semelhante, na composição e temperatura de cozedura, à maioria das cerâmicas arqueológicas.

Os consolidantes usados pertencem a dois tipos distintos:

- O Paraloid B-72[®] é um co-polímero acrílico composto por etilmetacrilato (70%) e metilacrilato (30%), de estrutura linear constituída por pequenos monómeros que se ligam entre si para formar cadeias longas que não interagem, quando totalmente polimerizadas. Estas cadeias caracterizam-se pelo seu elevado peso molecular, o que dificulta a sua penetração no substrato poroso. Quando em produto sólido, à temperatura de 25°C, apresenta densidade de 1,15g.cm⁻³ e temperatura de transição vítrea (Tg) de 40°C. É compatível com vários solventes, nomeadamente tolueno, xileno e acetona [7-10]. A ficha técnica deste produto não fornece quaisquer indicações quanto ao procedimento de aplicação (ficha técnica, Anexo I).
- O Tegovakon V[®] da firma BIU Internacional é um silicato de etilo constituído por ortossilicato de tetraetilo (Si (OC₂H₅)₄), ou seja, é um tipo de silano que contém cadeias com ligações Si-O (éster de silício) e grupos alcoxi. Caracteriza-se pela estrutura reticulada, formada por cadeias longas ligadas entre si. Na sua ficha técnica indica que a decomposição mínima de gel de sílica é 34% e que a densidade a 25°C é 0,95g.cm⁻³ [8,9,11,12,13]. De acordo com o fornecedor deve ser aplicado até saturação do suporte, sendo esta entendida quando a superfície se mantenha molhada por 1 minuto (ficha técnica, Anexo I).

Ambos os produtos são muito usados na consolidação de materiais porosos: o Paraloid B-72[®] em materiais cerâmicos, devido à sua capacidade de penetração (que depende da sua concentração na solução), características hidrofóbicas, inércia química, estabilidade e reversibilidade, mesmo ao fim de algum tempo [7,12,14]; o Tegovakon V[®], mais frequente na consolidação de pedra e elementos cerâmicos estruturais, caracteriza-se pela elevada capacidade de penetração e consolidação com a redução do volume dos poros, acabamento invisível, característica hidrofóbica e aumento da dureza [11-13].

2.2 - Métodos

Na Tabela II.1 do Anexo II apresenta-se a metodologia geral de desenvolvimento do trabalho.

2.2.1 – Produção dos provetes

Foram produzidos 24 provetes com as dimensões, após cozedura, de 50 x 50 x 20 mm.

Os provetes foram secos à temperatura ambiente durante 15 dias (fig.2.1) e cozidos num forno eléctrico (Termolab) em atmosfera oxidante, à temperatura de 980°C, de acordo com o seguinte ciclo térmico: 1ª etapa de aquecimento com a duração de 6 horas com taxa de aquecimento 100 °C.h⁻¹; a 2ª etapa com a duração de 3 horas e taxa de aquecimento 140 °C.h⁻¹ e por último, a 3ª etapa de 20 minutos à temperatura de 980°C. O arrefecimento dos provetes foi lento, para que fosse uniforme, e assim evitar a criação de tensões que levassem à formação de fissuras ou fractura dos mesmos.

A atmosfera de cozedura oxidante e uniforme deu origem a provetes de cor vermelha-alaranjada em toda a sua extensão, núcleo e superfície (fig.2.2).

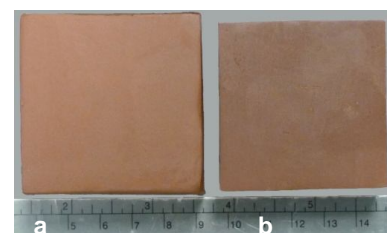


Fig. 2.1 – Exemplo dos provetes de ensaio: (a) provete cru, húmido; (b) provete cru, seco, onde se pode observar a retracção após secagem.

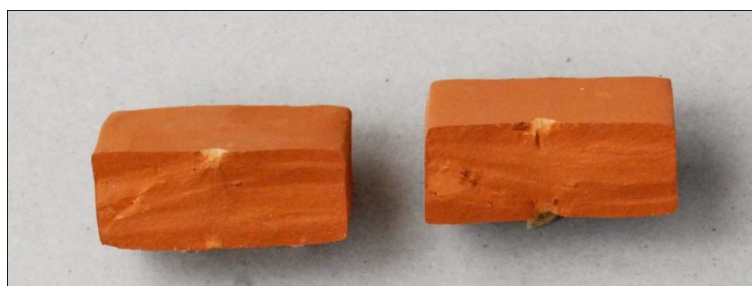


Fig. 2.2 – Interior da secção transversal de um provete, onde se pode observar a uniformidade cromática resultante da cozedura.

2.2.2 – Consolidação

Dos 24 provetes produzidos, 4 não sofreram qualquer tipo de tratamento para serem utilizados como referência (a,b,c e d). Os restantes 20 provetes (C1 a C20) foram equitativamente divididos em quatro grupos (fig.2.3). Antes de se proceder à aplicação do produto consolidante, os provetes (cozidos) foram colocados para secagem, em estufa ventilada à temperatura de 30°C, até massa constante (variação de massa inferior a 0,1%). Em seguida, dois grupos de provetes foram consolidados com uma solução de polímero acrílico a 10% em acetona PA (p/V) (de acordo com o método de PATERAKIS [13] e VAZ [14]): um grupo por pincelagem (Grupo IV) e outro por imersão total dos provetes na solução (Grupo II). Os outros dois grupos foram consolidados com silicato de etilo, um grupo igualmente por pincelagem (Grupo III), e outro por imersão total (Grupo I)(tabela 2.1). Seguiu-se um período de cura de 21 dias.

A consolidação por pincelagem, efectuada apenas numa das faces dos provetes (face designada por A e que corresponde a uma das duas faces com maiores dimensões), considerou-se terminada quando a superfície do provete saturou, ou seja, quando a absorção do consolidante passou a ser mais lenta. A consolidação por imersão foi executada em recipientes fechados para evitar a evaporação rápida do solvente. A imersão terminou quando se verificou a cessação de

libertação de bolhas gasosas (4 horas de duração). Durante o período de cura/secagem os provetes foram periodicamente pesados para certificar a adequada saída de solvente, e assim, controlar o fim do período de cura.

Tabela 2.1: Referência dos provetes, respectivo consolidante e técnica de aplicação.

Referência grupo / Provetes	Referência* 0	Referência** a, b, c, d	Grupo I C1 a C5	Grupo II C6 a C10	Grupo III C11 a C15	Grupo IV C16 a C20
Consolidante	-	-	Silicato de etilo	Paraloid B-72®	Silicato de etilo	Paraloid B-72®
Técnica de aplicação	-	-	Imersão	Imersão	Pincelagem	Pincelagem

* Provette de referência em pasta cerâmica crua

**Provetes de referência em pasta cerâmica cozida, mas não consolidados.



Fig. 2.3 – Aspecto geral dos 4 grupos de provetes consolidados : Grupo I-imersão total dos provetes em solução de silicato de etilo; Grupo II-imersão total dos provetes consolidados com Paraloid B-72; Grupo III-pincelagem de uma das faces dos provetes com solução de silicato de etilo; Grupo IV-pincelagem de uma das faces dos provetes com solução de Paraloid B-72.

2.2.3 – Caracterização mineralógica da cerâmica

A caracterização mineralógica da cerâmica teve como objectivo identificar as espécies cristalinas presentes, antes e após a cozedura, assim como verificar a extensão e regularidade do processo de cozedura. Recorreu-se à técnica analítica de Difracção de raios X (DRX), não orientada, uma técnica frequentemente utilizada na identificação das estruturas cristalinas presentes nas argilas, assim como as suas alterações durante a cozedura [15,16]. A análise foi realizada utilizando um equipamento PANalytical X'Pert Pro com gerador de raios X de Alta Estabilidade (modelo DY:

2594) com radiação CuK α de 40kV e 30mA, e com um passo de tamanho 0,02° 2 θ , um tempo de contagem de 1,25 s. O software analítico utilizado foi o “X’Pert Graphics”.

A interpretação dos difractogramas e identificação das fases cristalinas foi feita por comparação, utilizando a informação disponibilizada nos *Mineral Powder Diffraction Files do International Centre for Diffraction Data (ICDD PDF)*.

2.2.4 – Caracterização química dos consolidantes

Os consolidantes foram caracterizados por Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

O polímero acrílico foi analisado num espectrofotómetro *Nicolet Nexus* com um detector *MCT-A* refrigerado com azoto líquido e acoplado a um microscópio *Contnuum* (com objectiva 32x). Os espectros foram adquiridos em modo de transmissão, em áreas de 5-10 μm , em célula de compressão de diamante (*Thermo*) com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} , 128 varrimentos, 19-22°C de temperatura, humidade relativa entre 45-50%, região espectral 650-4000 cm^{-1} . O sistema foi purgado com azoto antes da aquisição de dados. Os espectros são mostrados como adquirido, sem correcções ou qualquer manipulação adicional, excepto para a remoção ocasional de absorção de CO₂ entre 2300-2400 cm^{-1} . Equipamento existente no Laboratório Científico do Departamento de Conservação e Restauro da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

O silicato de etilo (na forma sólida, obtida após tempo de cura) foi analisado num espectrómetro de infravermelho modelo *Perkin Elmer Spectrum 65*, equipado com detector LiTaO₃ e fonte MIR. As amostras foram previamente moídas com brometo de potássio (KBr) e posteriormente comprimidas, em formato “pastilha”. Os espectros foram obtidos em transmissão, adquiridos a 4 cm^{-1} de resolução e 10 varrimentos, com número de onda entre 400-4000 cm^{-1} . Equipamento existente no Laboratório de Mineralogia e Petrologia do IST-UTL.

2.2.5- Caracterização da presença de produtos consolidantes

A caracterização da presença de produto, associada a cada um dos tratamentos estudados foi efectuada através da quantificação dos valores da porção de produto absorvida e matéria seca.

A quantidade de produto absorvido (QPA) foi obtida pela diferença da massa registada nos provetes antes e imediatamente após a aplicação dos produtos consolidantes, por unidade de superfície tratada, de acordo com a seguinte expressão:

$$\text{QPA} = (\text{M}_{\text{cons hum}} - \text{M}_0) / \text{A}$$

Em que:

$\text{M}_{\text{cons hum}}$ = Massa do provete, logo após a consolidação, ainda húmido (kg)

M_0 = Massa inicial do provete (kg)

A = área da base (m^2)

A matéria seca após cura (MSAC), foi determinada com base na diferença de massa registada antes e após decorrido o período de cura (cerca de 21 dias), relativamente à massa inicial antes do tratamento. A matéria seca é expressa em percentagem relativamente à massa inicial, de acordo com a seguinte expressão:

$$MSAC = (M_{\text{cons seco}} - M_0) / M_0 \times 100\%$$

Em que:

$M_{\text{cons seco}}$ = Massa do provete seco, após a cura do consolidante (kg)

M_0 = Massa inicial (kg)

2.2.6 – Avaliação da eficácia inicial dos consolidantes

Na ausência de normas específicas adequadas ao estudo da eficácia de consolidantes para materiais cerâmicos, recorreu-se a normas aplicáveis nos estudos de consolidantes para materiais pétreos, já que estes apresentam alguma semelhança no tipo de estrutura porosa e composição mineralógica.

Deste modo e com o objectivo de verificar as alterações da estrutura porosa, das propriedades físico-químicas e características mecânicas da cerâmica decorrentes da presença dos consolidantes, cada provete foi sujeito aos seguintes ensaios e análises:

i) para caracterizar a morfologia da cerâmica crua e cozida (grau de vitrificação, dimensões e distribuição dos poros) antes e após a consolidação, determinar a profundidade de penetração do consolidante e ainda perceber o modo de interacção do consolidante com o corpo cerâmico, foram usadas as técnicas de:

- Microscopia Electrónica de Varrimento acoplada à espectroscopia de raios X dispersiva de energias (MEV-EDE), utilizando um microscópio JEOL, modelo JSM-7001F, equipado com um detector de EDS para elementos leves da marca Oxford, tendo sido as amostras previamente revestidas com uma liga Au-Pd;
- Porosimetria de mercúrio (PM), utilizando um equipamento *Micromeritics, Autopore III*;
- Microtomografia de raios X (μ -CT), utilizando um equipamento Skyscan 1172. O set-up de análise consistiu na combinação de um sistema paralelo de microscopia de raios X e um computador com software de reconstrução tomográfica e análise;

ii) para avaliar as alterações comportamentais do corpo cerâmico relativamente à água foram realizados diversos ensaios hídricos nomeadamente porosidade acessível à água (adaptando os procedimentos recomendados pela normas EN1936); absorção de água por capilaridade (adaptando os procedimentos propostos pela EN1925); determinação do ângulo de contacto estático cerâmica-água e respectivo tempo de absorção da micro-gota (adaptando os procedimentos recomendados pelo RILEM 58VTP e utilizando um goniómetro CAM 100). O procedimento experimental associado a estes ensaios apresenta-se no Anexo III;

iii) para avaliar a alteração da resistência mecânica do corpo cerâmico, ou seja, da coesão do corpo cerâmico, recorreu-se ao ensaio de resistência à compressão pontual (utilizou-se para este efeito um equipamento ELE International Ltd, modelo 77-0110) e à determinação da velocidade de propagação das ondas ultrassónicas, com um equipamento STEINKAMP ULTRASONIC TESTER BP-7, transdutores troncocónicos montados em posição de transmissão directa e frequência de 45 KHz. O procedimento experimental associado a estes ensaios apresenta-se no Anexo III;

iv) para avaliar a alteração da cor na superfície dos provetes procedeu-se à sua caracterização colorimétrica, utilizando as coordenadas cromáticas no sistema colorimétrico de referência CIE 1931, no espaço cromático uniforme CIE 1976 (CIELAB). Utilizou-se para o efeito um espectrocolorímetro portátil MINOLTA, modelo CM508i. Fez-se igualmente o cálculo da variação de cor total (ΔE) cujo procedimento experimental apresenta-se no Anexo III.

3 – Resultados e discussão

3.1 - Caracterização mineralógica da cerâmica

Pela análise por Difração de raios X (DRX) foi possível verificar que a cerâmica analisada, antes e após a cozedura, apresenta a composição característica dos alumino-silicatos hidratados, mas difere na composição mineralógica.

A argila é um material natural com características plásticas quando húmido, adquire dureza quando seco e torna-se irreversivelmente não plástico quando cozido [17]. É constituída por uma mistura de minerais em que dominam os chamados minerais argilosos, na forma de alumino-silicatos hidratados, e em que estão presentes, entre outros, catiões como Al, Fe, Mg, K, e minerais não argilosos como quartzo, feldspato, mica, calcite, hematite, etc.

A pasta cerâmica (crua) é maioritariamente constituída por illite ($2K_2O \cdot 3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 24SiO_2 \cdot 12H_2O$). Minerais como o quartzo (SiO_2), clinocloro ($((Mg,Fe)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8)$), calcite ($CaCO_3$), microclina ($KAlSi_3O_8$) e moscovite ($KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$) ocorrem vestigialmente (fig. 3.1 a) .

Na cerâmica após a cozedura, destaca-se a presença da hematite (Fe_2O_3). O quartzo e clinocloro foram os minerais comuns antes e após a cozedura da cerâmica (fig. 3.1 b e c). De um modo geral, tanto em argilas calcárias, como não calcárias, a decomposição do quartzo tem início a $700^\circ C$ e decorre gradualmente até os $1100^\circ C$, quando diminui drasticamente [18]. Os restantes minerais como illite, calcite, microclina e moscovite sofreram transformação durante a cozedura e surgiram outras fases cristalinas, como a anortite ($CaAl_2Si_2O_8$) e o rútilo (TiO_2) (fig.3.1 b e c, tabela 3.1).

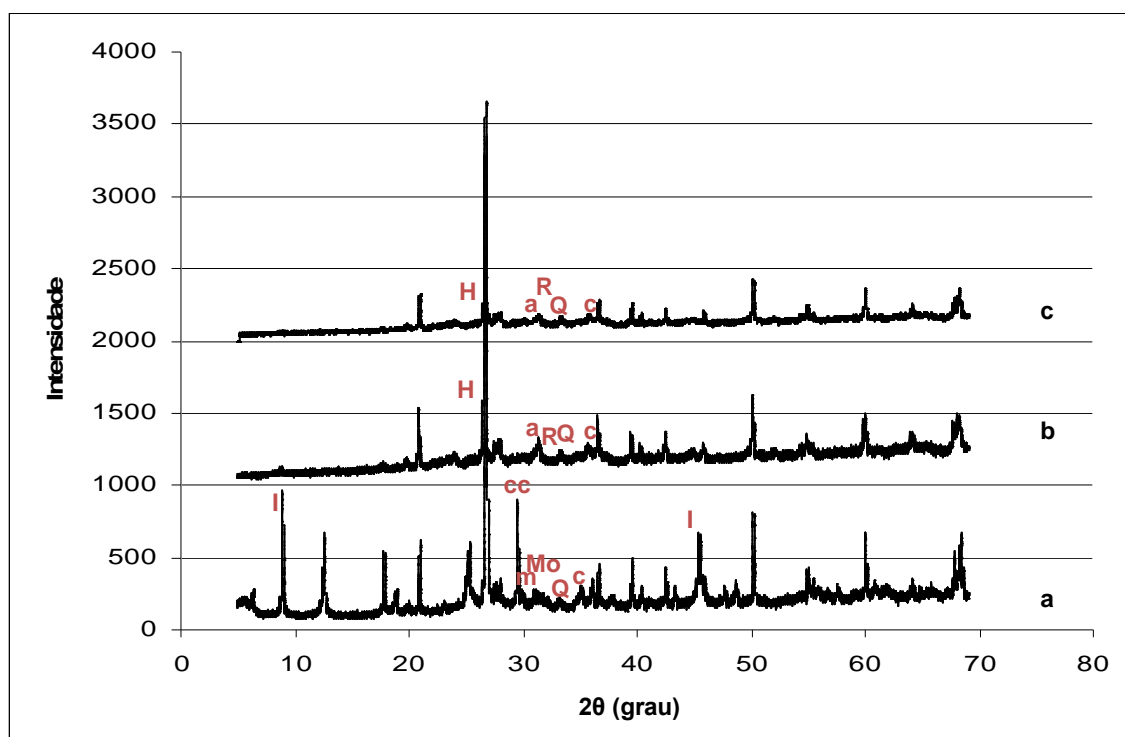


Fig. 3.1 – Difractograma de pó das amostras da pasta cerâmica crua (a), da pasta cerâmica após cozedura, a 1cm (b) e 2cm (c) de profundidade. Indicam-se os valores de espaçamento (A) dos minerais anortite (a); calcite (cc); clinocloro (c); hematite (H); illite (I); microclina (m); moscovite (Mo); quartzo (Q), rútilo (R).

Tabela 3.1: Lista dos minerais existentes na cerâmica crua e cozida a 980°C, analisada por DRX.**Pasta cerâmica crua**

Minerais	Formula química	Valores de espaçamento (Å)
Ilite	$2K_2O \cdot 3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 24SiO_2 \cdot 12H_2O$	8.84 (4.46; 2.56)
Quartzo	SiO_2	3.34
Clinocloro	$((Mg,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$	7.15 (3.59)
Calcite	$CaCO_3$	3.04
Microclina	$KAlSi_3O_8$	3.25
Moscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$	3.32

Cerâmica cozida

Hematite	Fe_2O_3	2.70 (1.69)
Clinocloro	$((Mg,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$	7.15 (3.59)
Quartzo	SiO_2	3.34
Anortite	$CaAl_2Si_2O_8$	3.20 (3.21)
Rútilo	TiO_2	3.25

As alterações da composição mineralógica observadas na pasta cerâmica após a cozedura resultam do processo, duração e temperatura atingida na cozedura, como se pode confirmar em estudos efectuados por vários autores [14, 19, 20]. É nesta fase que alguns minerais presentes na matéria-prima sofrem, por aquecimento, alterações dando origem a outros minerais [14,18]. A ilite decompõem-se pelo processo de aquecimento a 950°C [19], noutros estudos a presença de ilite reduz drasticamente a partir de 700°C (argilas não calcárias) e 800°C (argilas calcárias) e desaparece aos 900°C nas argilas calcárias e 1000°C nas argilas não calcárias [18]. A calcite decompõem-se entre 650-850°C [20] e segundo outros estudos entre 700-870°C e desaparece entre os 1000°C e 1100°C, nas argilas calcárias [18,21]. Nas argilas não calcárias a calcite cristaliza aos 600°C, é abundante aos 700°C e desaparece a partir dos 800°C [18]. Os feldspatos potássicos, como por exemplo a microclina, não estão presentes na cerâmica cozida a temperaturas superiores a 900°C [19]. A hematite forma-se habitualmente a temperaturas superiores a 400°C [20]: 500°C em argilas calcárias e 800°C em argilas não calcárias, cristaliza a partir dos 900°C para ambos tipos de argila e mantém-se até 1100°C [18], em ambiente oxidante. A anortite encontra-se com frequência em cerâmicas cozidas a temperaturas superiores a 950 °C ou que tenham sido sujeitas a longos períodos de cozedura [40].

Como alguns destes minerais (ilite, calcite e microclina), após o processo de cozedura, deixaram de estar presentes nos difratogramas do corpo cerâmico, e surgiram outros minerais, como a hematite e anortite, confirmou-se que as temperaturas envolvidas neste processo de cozedura variaram entre os 900°C e 1000°C. Acresce que as argilas para olaria adquirem a cor vermelha e ligeiro estado de vitrificação quando cozidas a temperaturas entre 600-950°C [22, 23].

Outro aspecto a considerar é a ausência de microclina a 1cm de profundidade e a sua reduzida presença a 2cm de profundidade. Tal facto, permite-nos concluir que o processo de cozedura não foi uniforme em toda a extensão do provete, havendo uma atenuação da temperatura do exterior para o interior. Esta variação de temperatura depende do gradiente térmico existente entre a superfície externa e interna da cerâmica, da forma geométrica do elemento cerâmico e da sua condutividade térmica (dependente essencialmente da composição mineralógica e da porosidade).

3.2 – Caracterização química dos consolidantes

No espectro obtido por FTIR do Paraloid B-72® pode-se observar as bandas de absorvância referentes aos grupos funcionais característicos deste tipo de resina: C-H; C=O e C-O [8, 29, 41], fig.3.2 e Anexo IV.

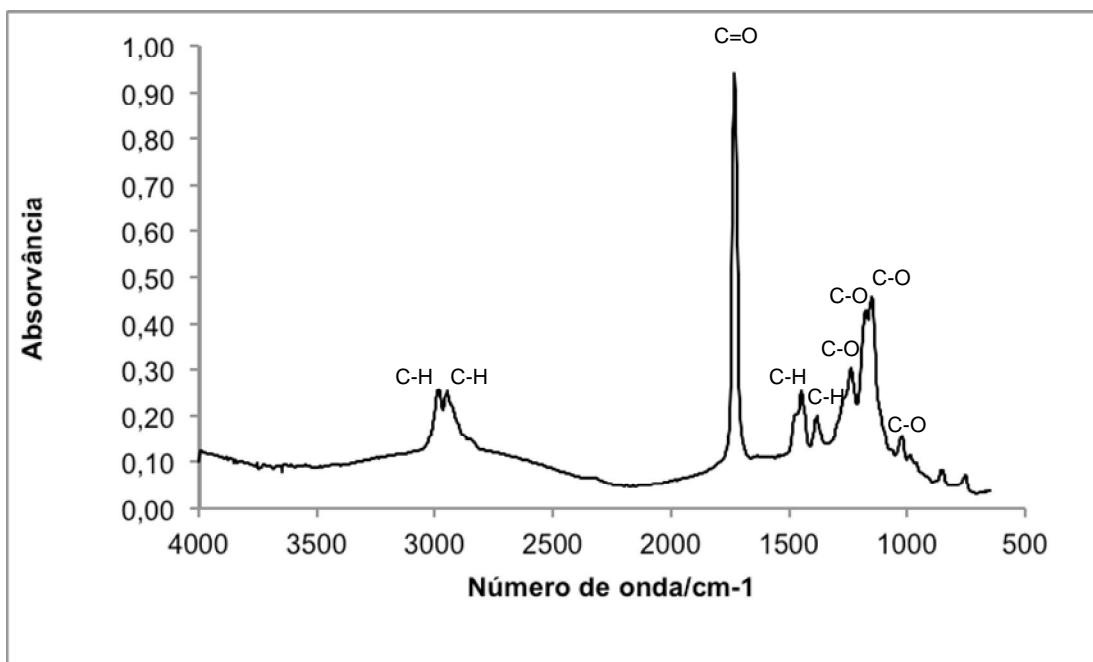


Fig. 3.2 – Espectro FTIR do Paraloid B-72® (espectro de referência no anexo IV, fig. IV.1, tabela IV.1).

No espectro de Tegovakon V®, obtido por FTIR, distinguem-se as bandas de absorvância referentes aos grupos funcionais características dos silicatos de etilo: Si-O-Si e Si-OCH₃ [8,12, 29,49] (fig.3.3 e Anexo IV).

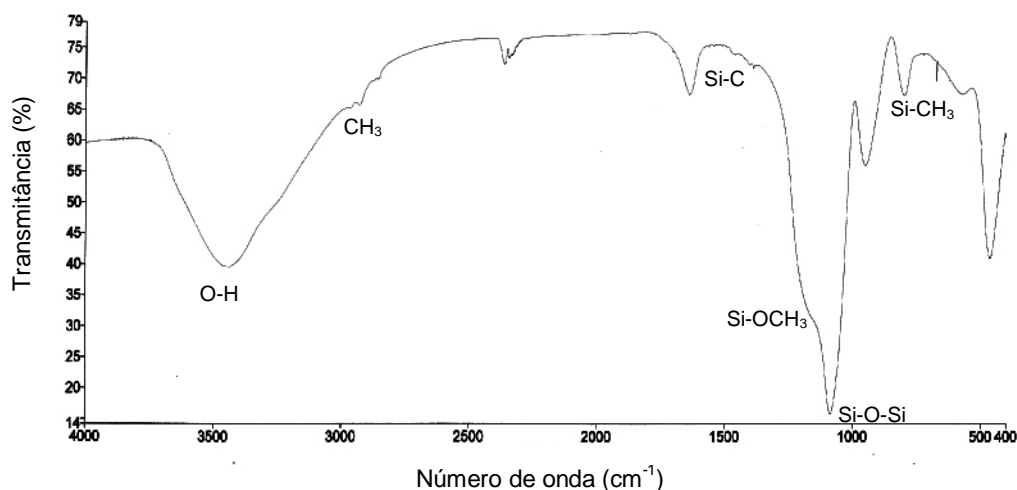


Fig. 3.3 - Espectro FTIR do Tegovakon V[®] (espectro de referência no anexo IV, fig. IV.2, tabela IV.2).

3.3– Análise micro-estrutural

3.3.1 - Microscopia electrónica de varrimento com espectroscopia de raios X dispersiva de energias (MEV-EDE)

Foram analisadas as secções transversais, dos cortes internos das amostras cozidas, antes e após tratamento de consolidação, a partir das quais se obtiveram várias microfotografias a diferentes escalas de ampliação (200x, 500x, 1000x, 5000x e 10000x). Apresenta-se no Anexo VI um conjunto de microfotografias onde é possível verificar as alterações da estrutura porosa do corpo cerâmico após consolidação, nas diversas ampliações.

Nas microfotografias do corpo cerâmico são e não consolidado, obtidas por MEV-EDE, verifica-se que o espaço poroso é constituído por poros irregulares (fig.3.4 **a**). A estrutura laminar que se observa, característica dos filossilicatos, permite afirmar que a vitrificação terá sido incipiente (fig.3.4 **b**), ou seja, está numa fase em que a coalescência destes minerais é ainda parcial. De facto, de acordo com estudos efectuados por vários autores [18, 20, 21, 24] e por comparação das microfotografias, é possível confirmar que a estrutura da amostra em estudo é característica da cerâmica cozida a temperaturas na ordem dos 900 -1000°C.

Durante o processo de cozedura da cerâmica ocorre a vitrificação. Para alguns autores a vitrificação acontece entre 600-900°C [25], para outros entre 700-800°C [21], outros ainda afirmam serem necessárias temperaturas na ordem dos 800-850°C [20], até 1050°C. Na fase inicial a fusão é parcial e como resultado diminui ligeiramente a porosidade.

A 900°C a fusão dos minerais é mais evidente, sobretudo nas cerâmicas não-calcárias. Nesta fase verifica-se um novo arranjo da matéria, como consequência diminuiu a quantidade de poros e formam-se outros poros, pela ligação dos já existentes, com maiores dimensões, contornos mais regulares e arredondados [21].

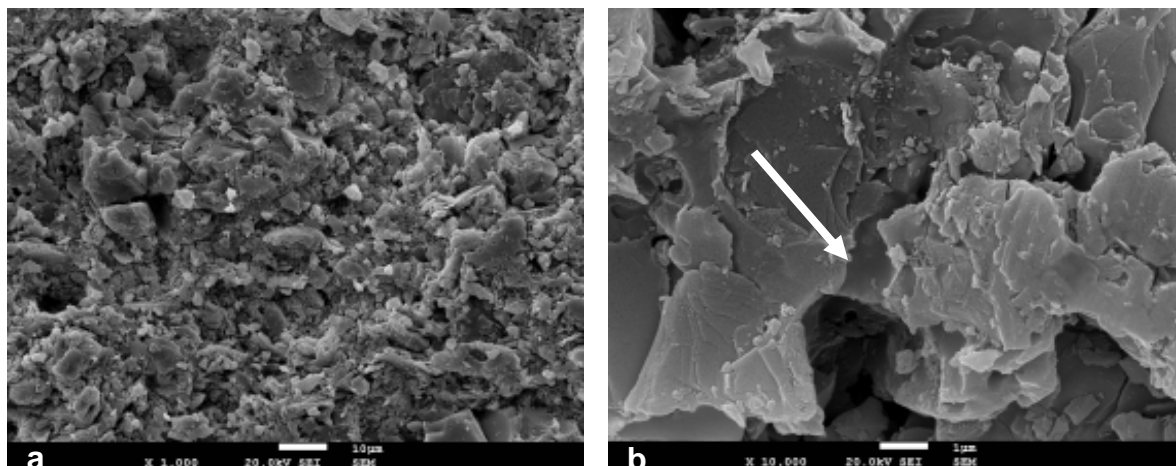


Fig. 3.4 – Secção transversal do corpo cerâmico não consolidado onde se procura evidenciar a estrutura porosa: **(a)** poros irregulares de contornos angulosos característicos de um grau de vitrificação incipiente; **(b)** micro-estrutura laminar e coalescência dos vazios dos filossilicatos.

Pode verificar-se igualmente nas microfotografias do corpo cerâmico consolidado que houve uma ligeira alteração da estrutura interna, com a atenuação da porosidade (fig.3.5 e Anexo VI). Foi possível observar que nos provetes consolidados com Paraloid B-72® (fig.3.5 **c** e **d**), ocorreu o preenchimento parcial dos vazios com a deposição do mesmo, conferindo à estrutura uma morfologia mais compacta e homogénea. O mecanismo de funcionamento dos polímeros acrílicos, nomeadamente do Paraloid B-72®, consiste na penetração e deposição nas paredes dos poros e capilares, agregando as partículas soltas. Como não há reacção química entre o polímero e as partículas do suporte argiloso, a consolidação é conseguida com a evaporação do solvente [7,11,13,14].

O silicato de etilo mantém, aparentemente, a estrutura porosa (Fig.3.5 **a** e **b**), tal como verificado noutros estudos [11,13]. O silicato de etilo reveste o interior dos poros e estabelece ligações químicas com o substrato durante o processo de polimerização, o que torna o processo irreversível. A polimerização deste produto com grupos alcoxi ($-\text{OCH}_3$ ou OC_2H_5) tem início com a hidrólise e condensação [12,13,14]. Estes grupos, na presença de água sofrem hidrólise dando origem a compostos que ao reagirem entre si formam longas cadeias de gel (rede de estrutura reticulada formada por SiO_2) que interagem com o substrato, estabelecendo ligações químicas entre o Si do silicato de etilo e o O do substrato [7,8,12].

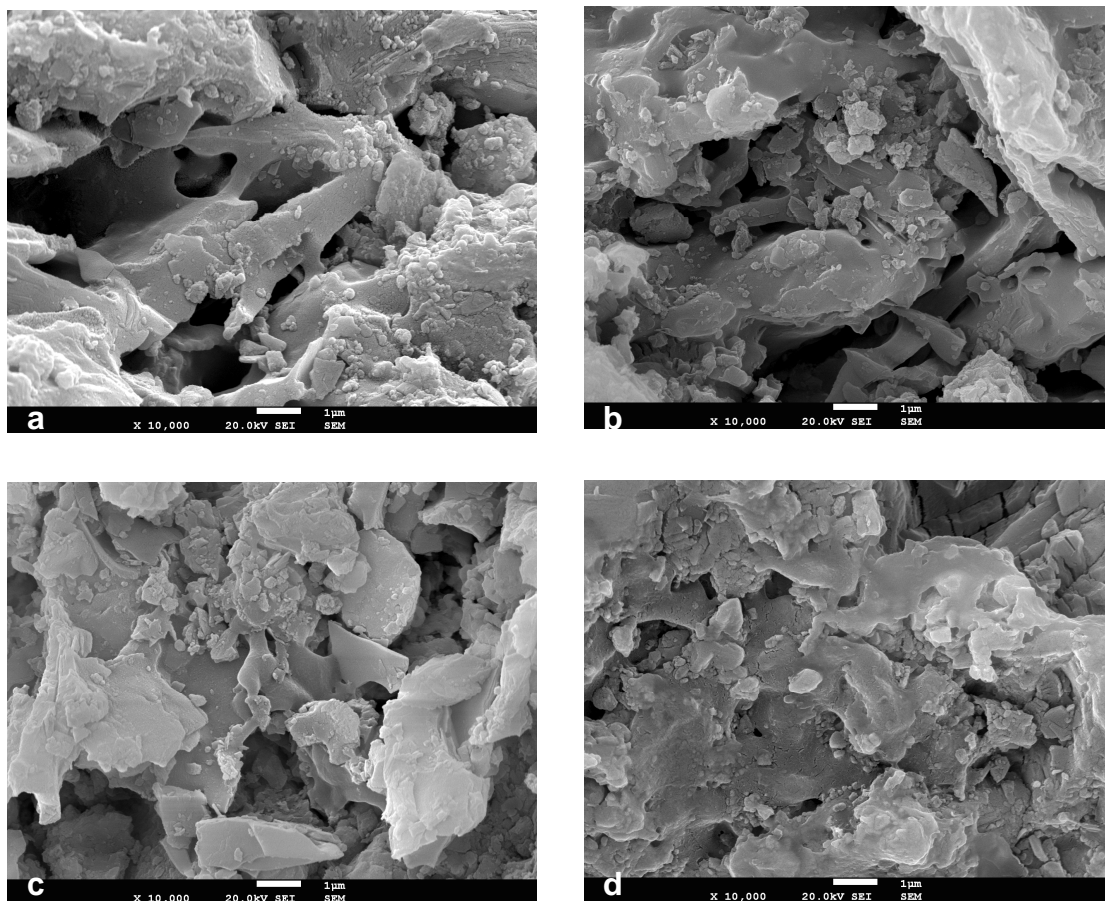


Fig. 3.5 – Microfotografias da secção transversal do corpo cerâmico após a consolidação: (a) revestimento dos poros pelo silicato de etilo (provete consolidado por imersão); (b) revestimento dos poros pelo silicato de etilo (provete consolidado por pincelagem); (c) preenchimento dos poros pelo Paraloid B-72[®] (provete consolidado por imersão); (d) preenchimento dos poros pelo Paraloid B-72[®] (provete consolidado por pincelagem).

É ainda possível distinguir o desempenho de cada um dos consolidantes, quando aplicado por pincelagem, de acordo com duas categorias de actuação: formadores de um filme superficial, no caso do polímero acrílico (fig.3.6 a) e penetrantes no espaço poroso, caso do silicato de etilo (fig.3.6 b). Trata-se de um resultado concordante com outros estudos [10,26].

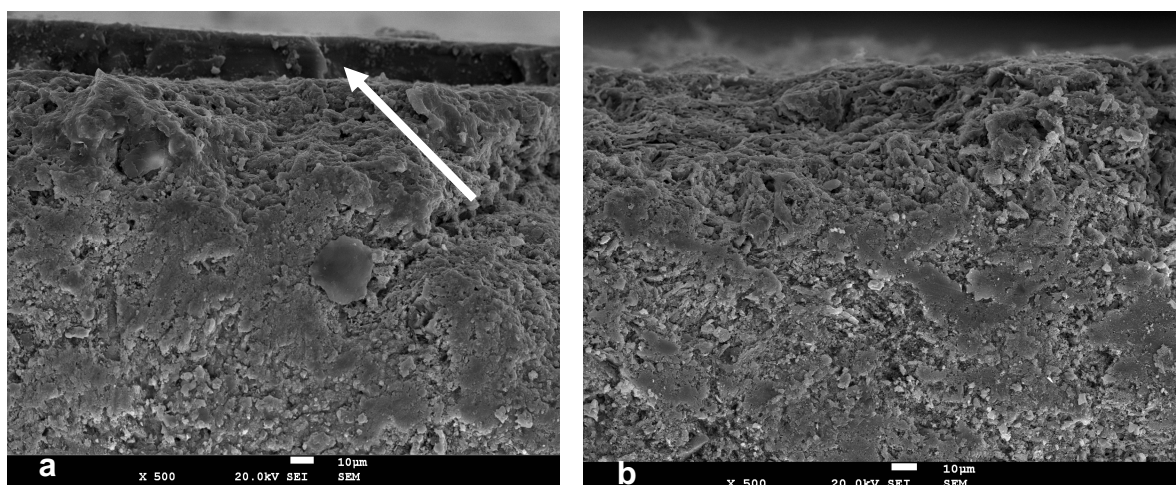


Fig. 3.6 – Observação por MEV-EDE da actuação dos produtos consolidantes: (a) Paraloid B-72[®], criador de película; (b) silicato de etilo, penetrante no espaço poroso, quando aplicado por pincelagem.

3.3.2 - Porosimetria de mercúrio (PM)

Através deste ensaio foi possível determinar o diâmetro médio de acesso aos poros da pasta cerâmica cozida, antes e após consolidação (fig.3.7), assim como a distribuição volumétrica dos poros (fig.3.8). Relembre-se que para esta técnica apenas foram utilizados os provetes consolidados por imersão.

Da observação da fig.3.7 e como seria espectável, verifica-se que o corpo cerâmico é constituído por micro-poros (poros de diâmetro inferior a $7,5\mu\text{m}$), cuja dimensão média não ultrapassa, em média $0,65\mu\text{m}$. A aplicação dos produtos consolidantes provocou algumas alterações na distribuição volumétrica do diâmetro de acesso aos poros: a aplicação do Paraloid B-72® teve como consequência a redução em cerca de 26% na dimensão média dos poros, ao passo que o silicato de etilo promoveu uma redução muito mais acentuada no diâmetro médio de acesso aos poros, cerca de 88%.

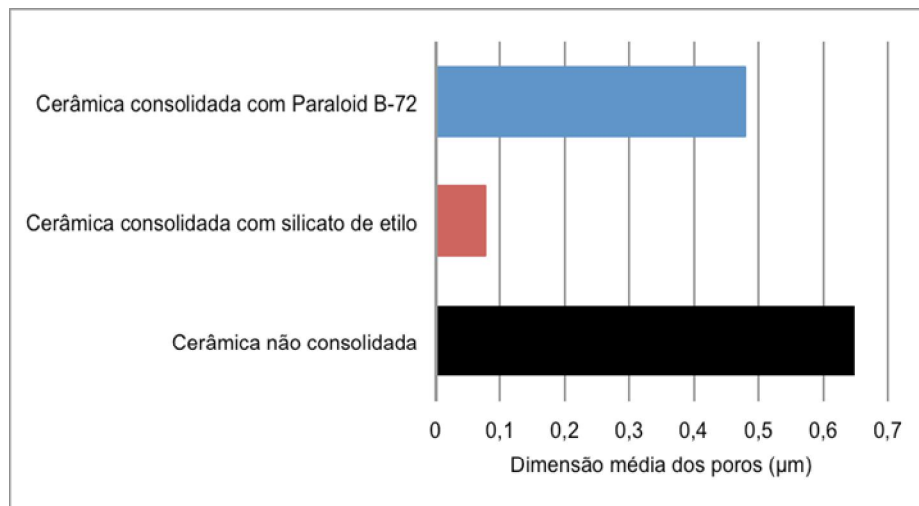


Fig. 3.7- Valores médios do diâmetro de acesso aos poros antes e após consolidação.

Em termos porosimétricos (fig.3.8) verifica-se que o corpo cerâmico no estado natural (são) apresenta uma família de poros dominante, com dimensão média compreendida entre $0,1\mu\text{m}$ e $1\mu\text{m}$, que representa aproximadamente 98% do volume total poroso.

A aplicação dos produtos consolidantes provoca algumas alterações na distribuição volumétrica do diâmetro de acesso aos poros. Os seus efeitos dependem do produto em causa.

No caso do silicato de etilo parece existir tendência para a colmatação ou bloqueio de poros de maiores dimensões (poros de diâmetro inferior a $1\mu\text{m}$), aumentando a percentagem em volume de poros de dimensões inferiores a $0,1\mu\text{m}$.

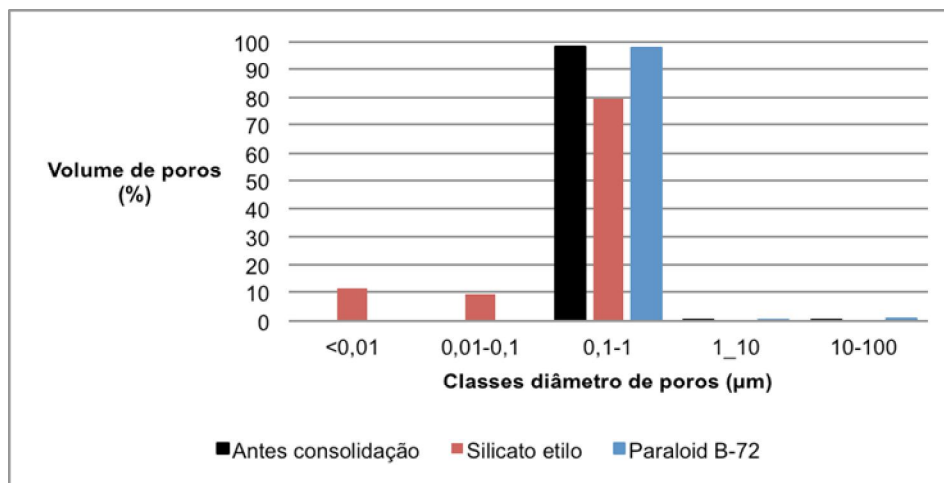


Fig. 3.8- Polígono de frequência da distribuição média do volume de poros em amostras cerâmicas submetidas a consolidação com diferentes produtos e sua comparação com a amostra padrão.

3.3.3 - Microtomografia de raios X (μ -CT)

Tendo em atenção a dimensão média dos poros para a cerâmica, quer após cozedura, quer após consolidação, não foi possível aplicar a técnica de microtomografia de raios X, uma vez que, a dimensão dos poros do material cerâmico é inferior ao limite de resolução do aparelho existente no I.S.T..

3.4 – Caracterização da presença dos consolidantes

A quantidade de consolidante absorvido e de matéria seca retida pelo substrato cerâmico diferiu consideravelmente com o tipo de consolidante, independentemente da sua forma de aplicação. De facto, a quantidade de silicato de etilo absorvida e retida foi significativamente superior à verificada para o polímero acrílico (fig.3.9). Comparando o mesmo processo de aplicação, verifica-se que foi absorvido mais 26% de silicato de etilo, comparativamente ao polímero acrílico, quando aplicados por imersão. Por pincelagem, a quantidade absorvida de silicato de etilo foi doze vezes superior à verificada pelo polímero acrílico (Anexo V, tabela V.1).

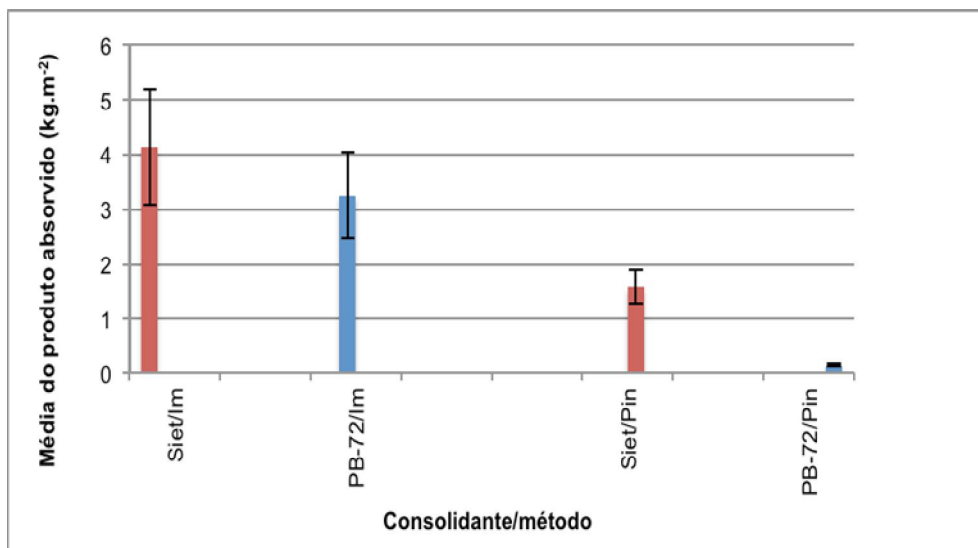


Fig. 3.9 – Valores médios (\pm desvio-padrão) da quantidade de consolidante absorvido pelo substrato cerâmico.

Em termos de matéria seca retida pelo substrato verifica-se que pela utilização de silicato de etilo se alcançaram valores cerca de dez e nove vezes superiores aos verificados pelo polímero acrílico quando aplicados por imersão e por pincelagem, respectivamente.

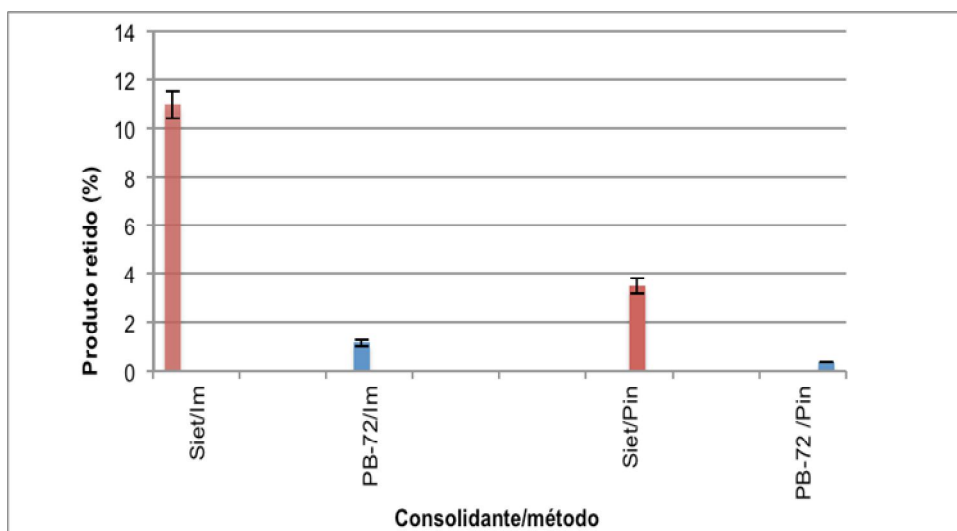


Fig. 3.10 – Valores médios (\pm desvio-padrão) da quantidade de produto consolidante retido pelo substrato cerâmico.

A menor percentagem de polímero acrílico absorvido pode dever-se à sua fraca capacidade de impregnação [11,12,27,28]. Esta característica depende da estrutura do polímero, formada por longas cadeias de monómeros, com elevado peso molecular, da concentração do produto e tipo de solvente utilizado na solução. Um solvente com volatilidade elevada (no caso concreto, a acetona), não permite o transporte do produto para o interior da estrutura porosa; por outro lado, quanto mais elevada é a concentração, menor é a capacidade de penetração e maior é a tendência para formar o filme (10% (p/V), neste estudo). As primeiras aplicações deste produto,

por pincelagens, sobre o corpo cerâmico terão induzido uma consolidação superficial e levado à formação de um filme que não permitiu a penetração do consolidante em profundidade nas aplicações seguintes. Este resultado está concordante com a observação efectuada em MEV-EDE.

3.5 – Avaliação da eficácia inicial dos consolidantes

3.5.1 - Porosidade aberta acessível à água

O silicato de etilo foi o produto consolidante que promoveu decréscimos mais significativos nos valores de porosidade: cerca de 62% e 34% quando aplicado por imersão e por pincelagem, respectivamente. O polímero acrílico, apenas quando aplicada por imersão total, conduziu à alteração da porosidade do corpo cerâmico, reduzindo a mesma em aproximadamente 4,5% (fig.3.11 e anexo V, tabela V.2). Por pincelagem praticamente não se fez sentir a actuação deste consolidante, o que seria de alguma forma espectável, tendo em conta a reduzida percentagem de produto retida pelos provetes (0,4%) (fig.3.10) e a sua concentração na superfície do corpo cerâmico observada em MEV-EDE (fig.3.6 a).

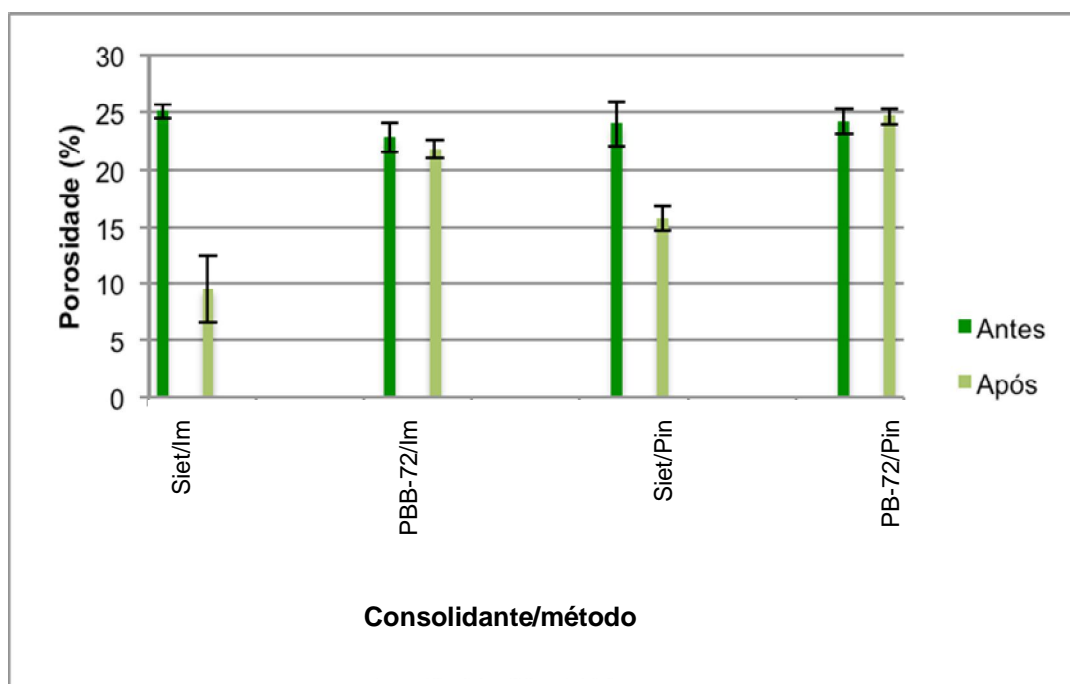


Fig. 3.11 – Valores médios (\pm desvio-padrão) de porosidade acessível à água para os provetes cerâmicos antes e após a consolidação.

3.5.2 – Absorção de água por capilaridade

Pela análise dos resultados é possível verificar que houve uma redução na capacidade de sucção de água pelo corpo cerâmica após consolidação, independentemente do consolidante considerado. Todavia, no processo de absorção de água, os resultados alcançados variam

consoante o tipo e forma de aplicação dos consolidantes, dado estes factores terem alterado de formas distintas as características do meio poroso da cerâmica. A absorção de água por capilaridade é uma propriedade que é influenciada pela natureza e quantidade de material consolidante aplicado.

No caso do silicato de etilo verifica-se que a sua aplicação reduz grandemente a absorção de água por capilaridade, pela cerâmica. Este efeito é mais significativo na fase inicial do ensaio, ou seja, durante as primeiras horas (fig.3.12 **c** e **d**).

A diminuição inicial da absorção de água por capilaridade poderá ser atribuída ao bloqueio parcial da porosidade superficial dos provetes. Todavia não poderá ser esquecido o facto de estes produtos terem igualmente algumas propriedades de hidrofugação [11,12,26].

Essa redução no coeficiente de absorção de água por capilaridade, mais significativa nos provetes consolidados com silicato de etilo, foi da ordem dos 98,3% e 88,4%, nos provetes consolidados por imersão e pincelagem, respectivamente (fig.3.12 **c** e **d**).

Os provetes consolidados com polímero acrílico apresentaram uma redução média de 86,8%, por imersão e 25,1%, por pincelagem, como se pode confirmar pelos resultados apresentados na fig.3.12 **a** e **b**.

São os provetes em que houve maior redução da porosidade aberta à água (provetes consolidados com silicato de etilo), aqueles que apresentam maior redução do coeficiente de absorção de água (anexo V, tabela V.3).

A explicação para este facto pode dever-se à maior capacidade de impregnação do silicato de etilo (mais fluido) e à sua característica hidrofóbica, já referida.

A menor redução do coeficiente de absorção dos provetes consolidados com polímero acrílico, por pincelagem, pode dever-se à fraca capacidade de impregnação e consequente menor presença de consolidante.

De qualquer forma, e para os dois consolidantes considerados e para os dois modos de aplicação, verifica-se que no troço inicial da curva cinética, a variação mássica é grande, e obedece à lei de Kettenacker¹. No entanto, o andamento das curvas cinéticas reflectem a maior ou menor heterogeneidade dos meios porosos que se encontra evidenciada no número de roturas do declive observadas até entrar em patamar (situação que ocorre quando o fenómeno de ascensão capilar deixa de ser dominante, passando a ser controlado por fenómenos de difusão). O número de segmentos lineares corresponde ao número de famílias de poros reconhecidos que têm um papel importante no processo de embebição capilar.

¹ A lei de Kettenacker afirma que o aumento de massa dos provetes tem um andamento linear relativamente a t^n , onde t é o tempo de absorção capilar e n um factor que varia entre 0.2 e 0.5, sendo na maioria dos casos igual a 0.5.

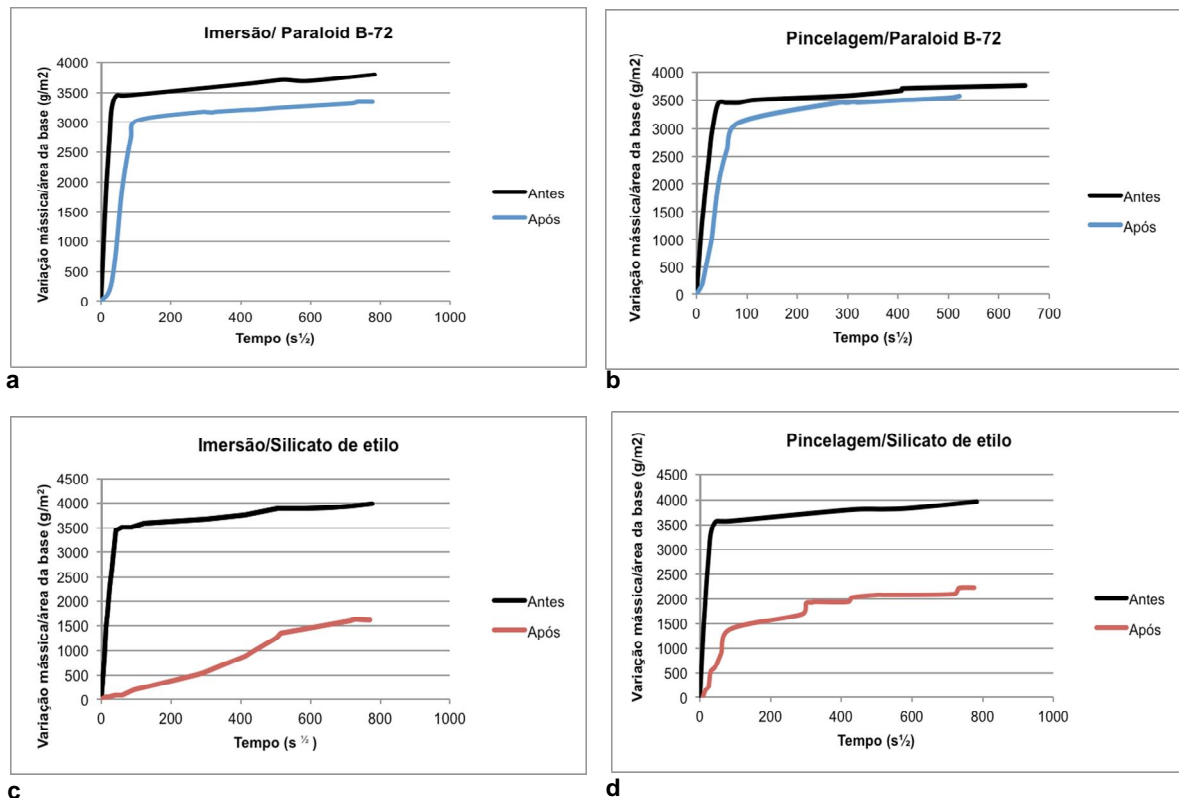


Fig. 3.12 – Comparação das curvas cinéticas de absorção de água por capilaridade dos provetes cerâmicos antes e após a consolidação: **a)** provete imerso em solução de Paraloid® B-72; **b)** provete tratado por pincelagem com Paraloid® B-72; **c)** provete imerso em solução de silicato de etilo; **d)** provete tratado por pincelagem com silicato de etilo.

3.5.3 - Velocidade de propagação de ondas longitudinais

A velocidade de propagação das ondas ultrassônicas, nos três planos de referência considerados (face **A**, **B** e **C**), aumentou para todos os grupos de provetes tratados como se pode constatar na fig.3.13 e Anexo V, tabela V.4. A face **A** corresponde à face onde a velocidade de propagação foi maior.

Para os provetes consolidados com polímero acrílico, por imersão e pincelagem, o aumento da velocidade foi de 22,9% e 16,7% na face **A**, respectivamente.

Para o grupo consolidado com silicato de etilo, por imersão (grupo I), o aumento foi de 13,9%, na face **A**. O grupo III (provetes consolidados, por pincelagem, com silicato de etilo) teve um substancial aumento, 37,1%, na face **C**. Este último valor, por ser tão díspar, corresponde provavelmente ao erro na medição, como se pode ver no gráfico na fig. 3.13.

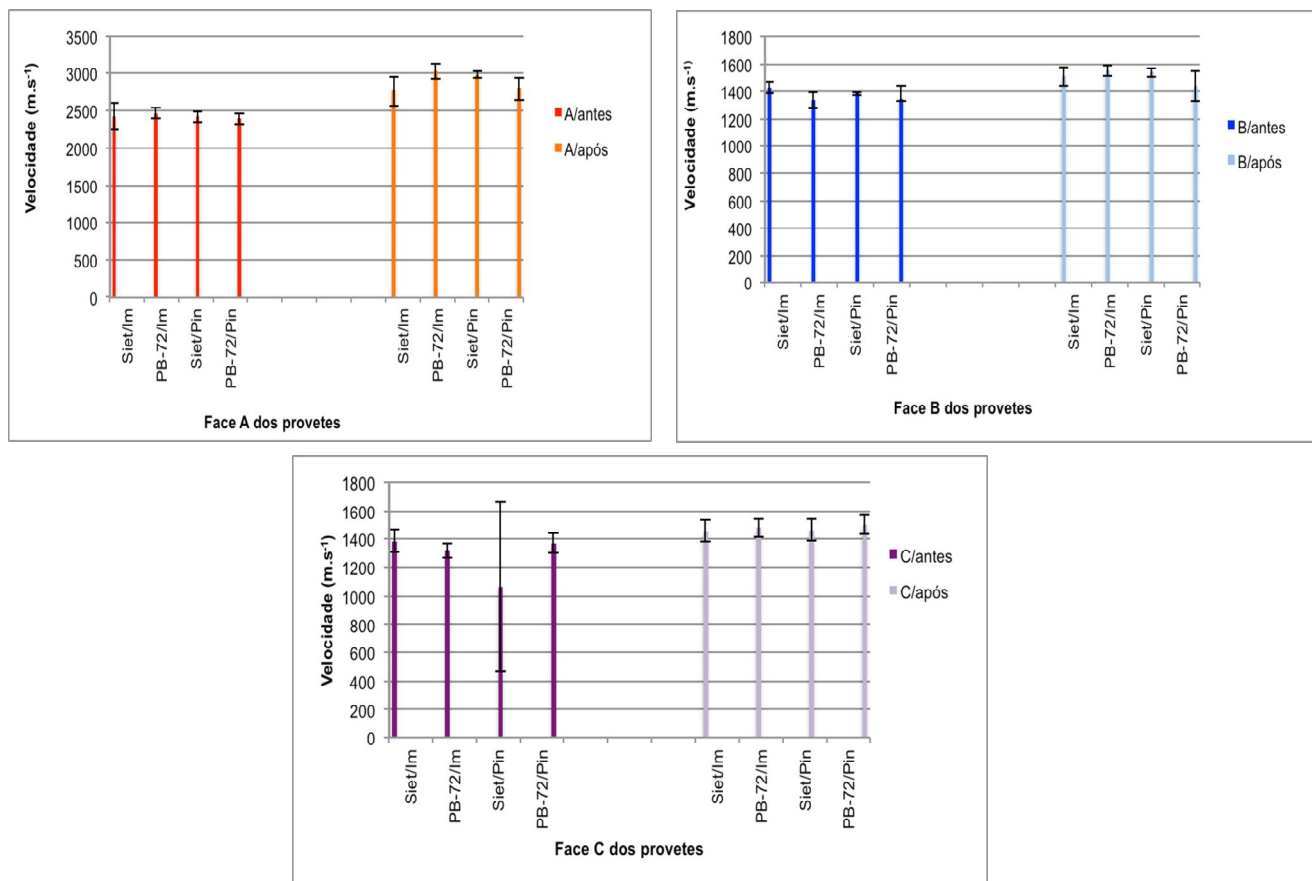


Fig. 3.13 – Velocidade de propagação ultrassônica antes e após os tratamentos de consolidação.

O aumento desta propriedade física, deveria resultar da diminuição da porosidade. Acontece que os resultados obtidos não foram concordantes com os ensaios e análises anteriores. Sendo o silicato de etilo, o consolidante mais absorvido e retido pela cerâmica e o que reduziu mais a porosidade, seria de esperar que fossem os provetes consolidados com este produto os que tivessem maior velocidade de propagação ultrassônica. A explicação para este facto pode residir nas características físico-químicas dos consolidantes e no tipo de actuação de cada um deles: preenchimento (polímero acrílico) ou revestimento (silicato de etilo) dos poros. No caso dos provetes consolidados com o polímero acrílico, este, ao formar um filme compacto e homogêneo sobre a superfície da cerâmica pode influenciar a velocidade de propagação das ondas ultrassônicas quando atravessam o provete, aumentando-a².

As diferenças das velocidades nas distintas faces estudadas (**A**, **B**, **C**) podem ser devido às características físico-químicas e ao tipo de actuação do consolidante, já referido, ou à estrutura lamelar, característica dos materiais cerâmicos. As faces **A** (uma das faces maiores onde foram aplicados os consolidantes por pincelagem) dos provetes consolidados com o polímero acrílico sofreram um incremento consideravelmente superior aos das restantes faces, provavelmente devido à maior concentração de produto nesta superfície. Por outro lados, os minerais argilosos

² A velocidade de propagação das ondas ultrassônicas do filme de Paraloid® B-72 será analisada posteriormente, para avaliar a sua influencia neste tipo de ensaio.

são constituídos por uma série de folhas de unidades estruturais. Se a propagação dos ultrassons for paralela às folhas estruturais da argila, a velocidade será maior, portanto a face **A** dos provetes dos grupos I, II, IV pode corresponder à orientação da estrutura.

3.5.4 – Resistência à compressão pontual

Em todos os provetes houve um aumento geral da resistência à compressão pontual: 3,8% para os provetes dos grupos I (silicato de etilo aplicado por imersão), 3,7% para os do grupo III (silicato de etilo aplicado por pincelagem), 3,5% para os do grupo II (polímero acrílico aplicado por imersão) e 3,3% para os provetes do grupo IV (polímero acrílico aplicado por pincelagem), em relação aos provetes não consolidados. A média desse índice de resistência foi superior nos provetes consolidados com silicato de etilo: 4,8% e 4,7%, como se pode verificar na fig.3.14 e no Anexo V, tabela V.5.

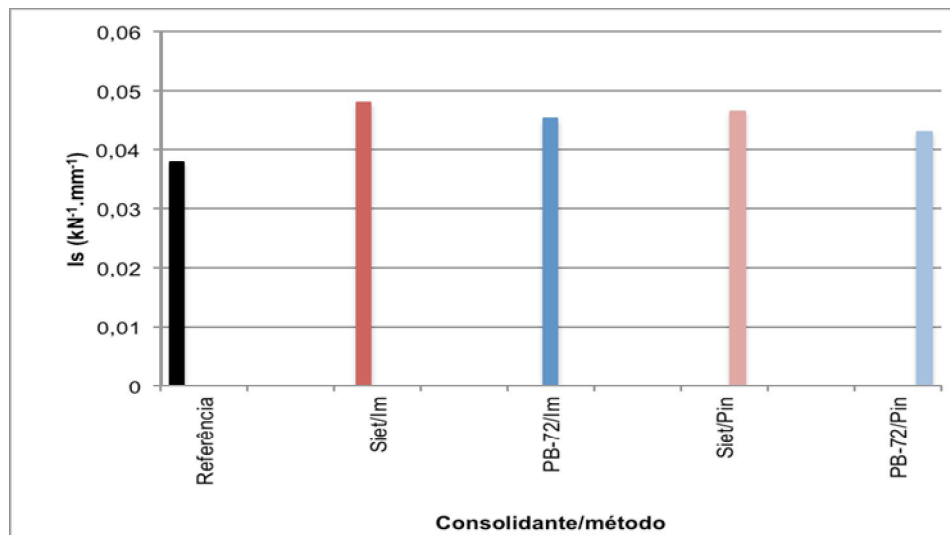


Fig. 3.14 – Resistência média à compressão pontual.

Todas as fracturas foram consideradas válidas de acordo com *Internacional Society for Rock Mechanics Commission on Testing Methods* [30] (fig.3.15).



- ➡ – Provetes não consolidados (a, b, c).
- ➡ Grupo I – Provetes consolidados com silicato de etilo, por imersão.
- ➡ Grupo III – Provetes consolidados com silicato de etilo, por pincelagem.
- ➡ Grupo II – Provetes consolidados com Paraloid B-72®, por imersão.
- ➡ Grupo IV – Provetes consolidados com Paraloid B-72®, por pincelagem.

Fig. 3.15 – Aspecto geral dos provetes após o ensaio de resistência à compressão pontual onde se pode observar a tipologia de fracturas geradas.

Este aumento da resistência mecânica tem provavelmente relação directa com a redução da porosidade da cerâmica em consequência da quantidade de consolidante retido na estrutura.

Foram os provetes consolidados com silicato de etilo, aqueles em que a redução da porosidade e a retenção de produto foi maior e, por sua vez, apresentaram maior índice de resistência à compressão pontual.

3.5.5 – Ângulo de contacto estático cerâmica-água (i) e tempo de absorção da micro-gota (ii)

(i) Ângulo de contacto estático cerâmica-água

Pelo facto de os métodos de estudo anteriores não serem conclusivos quanto à profundidade de penetração do consolidante no substrato cerâmico e reforçar a avaliação das alterações comportamentais dos provetes consolidados em relação à água, sentiu-se a necessidade de recorrer ao método de medição do ângulo de contacto estático e a medição do tempo de absorção da micro-gota (fig.3.16).

É um método indirecto de medir a permeabilidade da superfície consolidada e a profundidade de penetração

do consolidante no suporte cerâmico, analisando a superfície e o corte transversal, respectivamente. Só os provetes consolidados por pincelagem foram analisados através do corte interno, para detectar a profundidade de impregnação do consolidante.

De um modo geral, verificou-se que o ângulo de contacto estático aumentou para os provetes consolidados.

O ângulo de contacto da amostra não consolidada (c) variou de 60° (t=0 s) para 20° após aproximadamente 100 segundos.

Para os provetes dos grupos II e IV, consolidados com polímero acrílico, o ângulo inicial foi muito superior ao dos provetes não tratados, obtendo-se valores na ordem de 120-140°. Estes valores decresceram ligeiramente abaixo de 80°, após 100 segundos para os provetes consolidados por imersão e mantiveram-se acima dos 80°, para os consolidados por pincelagem (fig.3.17 e 3.18).

Para o mesmo intervalo de tempo, os provetes dos grupos I e III, consolidados com silicato de etilo, o ângulo inicial embora inferior aos dos grupos II e IV continuou a ser superior ao dos provetes não consolidados, na ordem 100°-130°, e decresceu até aproximadamente 70°, em ambos os métodos de aplicação do consolidante (fig.3.17 e 3.18).

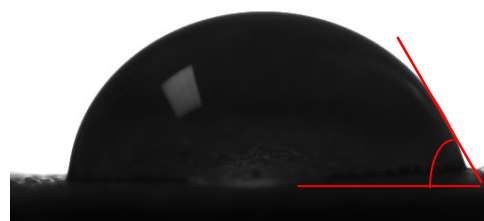


Fig. 3.16 – Representação esquemática de uma gota de água depositada sobre uma superfície sólida (cerâmica), aquando da posição de equilíbrio e marcação do ângulo de contacto entre o sólido e o líquido.

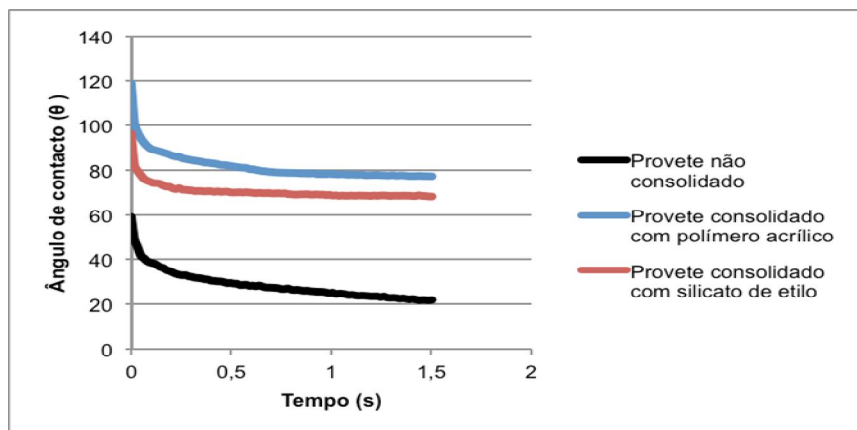


Fig. 3.17 – Evolução temporal do ângulo de contacto estático para os provetes consolidados por imersão.

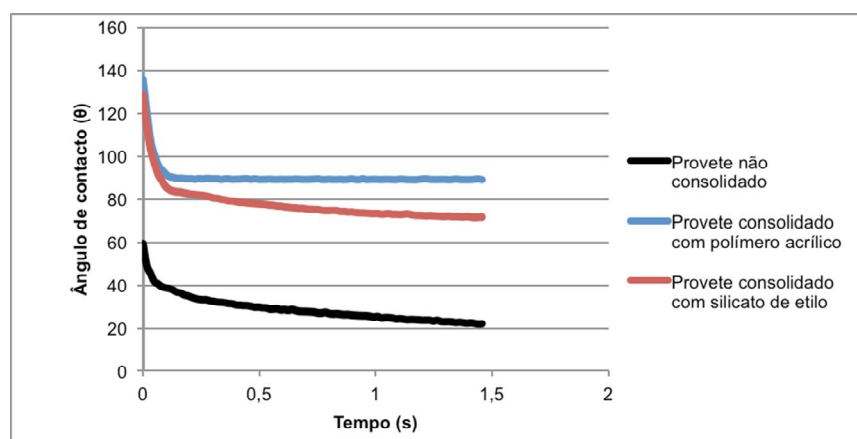


Fig. 3.18 – Evolução temporal do ângulo de contacto estático para os provetes consolidados por pincelagem.

(ii) Tempo de absorção da micro-gota

Em relação ao ensaio para avaliar a capacidade de penetração do consolidante, a absorção da micro-gota na superfície do corte transversal foi extraordinariamente rápida para os provetes consolidados com polímero acrílico, não permitindo a medição do ângulo de contacto estático cerâmica-água.

Nos provetes consolidados com silicato de etilo, a absorção da água foi mais lenta, permitindo, em diferentes pontos, formar gota com ângulos de contacto diversos, até à profundidade de 15 mm. A partir de 10 mm de profundidade, relativamente à face consolidada, a absorção da água passou a ser mais rápida, possibilitando ainda, no entanto, a formação da gota. Essas medições não resultaram em todas as distâncias: no provete C11 foram medidos os ângulos entre os 5 mm e os 12,5 mm; no provete C12 só foram medidos os ângulos nas distâncias mais próximas da superfície, entre 2,5 mm e 7,5 mm. O provete C13 foi o único onde foi possível medir o ângulo na profundidade proposta inicialmente, dos 2,5 mm aos 15 mm.

Pelos resultados obtidos para os três provetes (C11, C12, C13), verifica-se que o consolidante penetrou até aos 15mm e a quantidade de consolidante, de um modo geral, é menor no interior, pelo que o ângulo de contacto diminuiu no sentido da superfície para o interior (fig.3.19). As

excepções (os ângulos de contacto superiores na parte mais interna dos provetes) podem resultar das deficientes medidas resultantes da irregularidade da superfície cerâmica analisada.

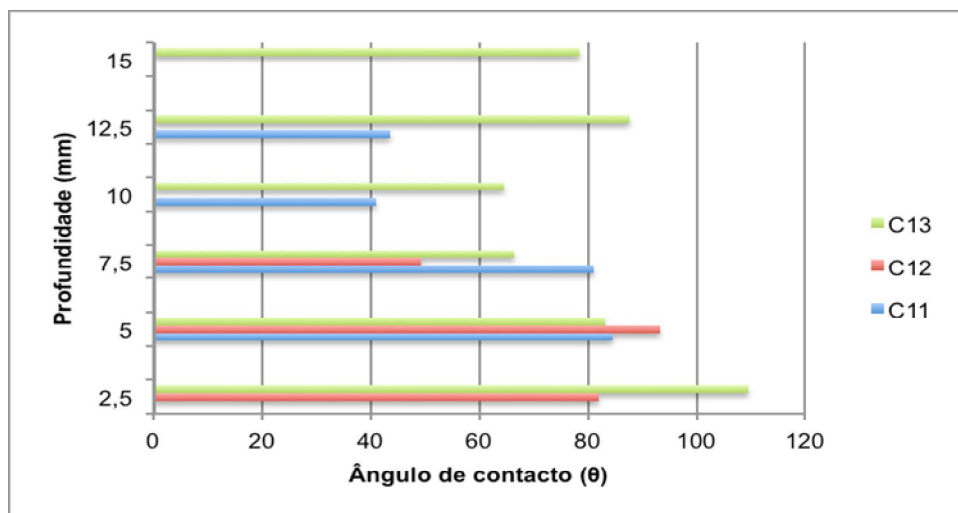


Fig. 3.19 – Determinação do ângulo de contacto estático medido no corte transversal dos **provetes consolidados com silicato de etilo, por pincelagem**.

Através deste método foi possível determinar o incremento da hidrofobicidade da cerâmica tratada e o poder de penetração do consolidante, pela sua presença no substrato.

O polímero acrílico confere à cerâmica maior repelência à água que o silicato de etilo, mas só nas camadas superficiais, próximas da superfície tratada. Estes resultados são similares a outros estudos já efectuados [31]. Tal facto, deve-se provavelmente à baixa capacidade de penetração do polímero acrílico e à suas características hidrofóbicas.

3.5.3 – Caracterização colorimétrica

O tratamento de consolidação, independentemente do tipo de consolidante e método de aplicação, interferiu na aparência dos provetes, escurecendo-os.

As amostras tornaram-se mais escuras e alaranjadas, nas faces onde foram aplicados os produtos, o que corresponde à redução da luminosidade (L^*), variação praticamente nula na coordenada a^* (variação no eixo verde-vermelho) e diminuição da coordenada b^* , o que equivale a uma variação no eixo do azul-amarelo.

Os provetes consolidados com resina acrílica, por pincelagem, apresentam uma variação média de cor (ΔE), mais elevada que os restantes grupos, na ordem de 12, valor superior ao limite³ a partir do qual é perceptível ao olho humano. Os grupos I (silicato de etilo, aplicado por imersão) e II (polímero acrílico, aplicada por imersão) apresentam ΔE de 7,7 e 7,0, respectivamente. O grupo III (silicato de etilo, aplicado por pincelagem) apresenta ΔE inferior aos restantes, na ordem de 5,1 (figs.3.20 e 3.21, Anexo V, tabela V.6).

³ $\Delta E \geq 5$ é o valor a partir do qual a variação média da cor é perceptível ao olho humano [50].

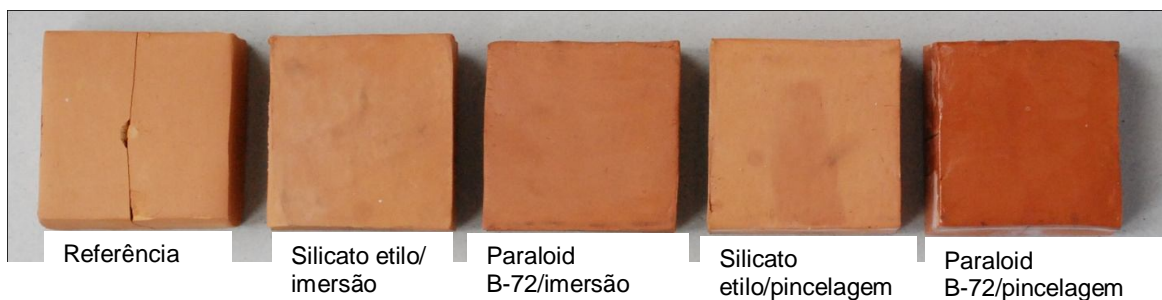


Fig. 3.20 – Alteração da cor dos provetes consolidados em comparação com o provete de referência (proвете não consolidado).

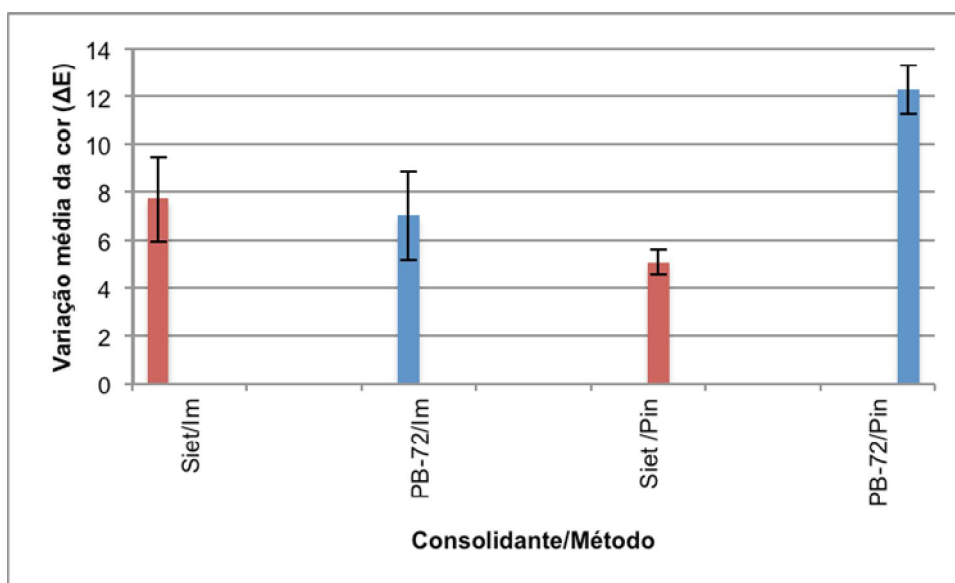


Fig. 3.21 – Diferença de cor média (\pm desvio-padrão) dos provetes cerâmicos estudados, após a consolidação.

Estes fenómenos de alteração de cor devem-se à presença do produto no suporte com a consequente alteração das propriedades ópticas da cerâmica.

O consolidante quando aplicado vai preencher mais ou menos os poros, até então preenchidos pelo ar. Apesar dos consolidantes utilizados serem incolores e transparentes, o índice de refração será sempre diferente do ar e como tal há alteração na cor [10,11].

Essa alteração de cor será tanto maior quanto maior for a concentração de produto consolidante à superfície, como se pode confirmar nos provetes do grupo IV, consolidados com polímero acrílico, por pincelagem.

Os restantes provetes apresentam menor alteração de cor: os provetes do grupo II (consolidados com polímero acrílico, por imersão), provavelmente porque retiveram menor quantidade de produto e os provetes dos grupos I e III (consolidados com silicato de etilo), apesar da concentração do produto consolidante retido ser maior, este interage de forma distinta com a cerâmica não preenchendo completamente os poros.

Conclusão

Com a consolidação pretende-se conferir coesão ao material cerâmico, por forma a preservar a sua integridade física. É, muitas vezes, uma atitude definitiva e, por isso, deve ser bem ponderada.

Com este estudo pretende-se contribuir para um melhor conhecimento de um dos requisitos essenciais na selecção do consolidante, a eficácia inicial, para agir de forma mais consciente, minimizando os riscos dessa consolidação.

Os tratamentos de consolidação efectuados em provetes cerâmicos com os consolidantes, Tegovakon e Paraloid B-72, foram responsáveis pela alteração da porosidade (diminuição da quantidade e diâmetros dos poros) e consequente alteração das propriedades físico-químicas e mecânicas da cerâmica.

Comparando os mesmos métodos de aplicação, para os dois consolidantes testados, foi possível verificar que o Tegovakon V® foi o produto mais absorvido e o mais retido pela estrutura cerâmica. Devido às suas características químicas e aos mecanismos de interacção com o substrato, o Tegovakon V® alterou a natureza química da superfície cerâmica, conferindo-lhe propriedades hidrofóbicas, diminuindo deste modo, a capacidade de absorção de água por capilaridade. No entanto, o Paraloid B-72® aumentou o ângulo de contacto estático, provavelmente devido à formação de um filme na superfície com características de repelência à água.

Foi também Tegovakon V® o consolidante que reduziu mais a porosidade acessível à água e aumentou a resistência mecânica, mas paradoxalmente o Paraloid B-72® foi aquele que alterou a morfologia da cerâmica, conferindo-lhe uma certa homogeneidade e como consequência aumentou a velocidade de propagação ultrassónica. É compreensível que o aumento da velocidade ultrassónica através da cerâmica se deva à ausência de obstáculos, como espaços vazios, e às características físicas do consolidante, mas o aumento da resistência mecânica muito provavelmente não terá só haver com a presença de consolidante, mas também com as ligações químicas que o Tegovakon V® estabelece com a cerâmica.

A cor foi fortemente alterada pela presença de Paraloid B-72® que escureceu os provetes consolidados pelos dois métodos de aplicação e conferiu brilho intenso aos provetes consolidados por pincelagem, embora o Paraloid B-72® tenha sido o produto menos absorvido e retido no interior da cerâmica.

Nesta fase do estudo podemos concluir que o consolidante mais eficaz é o Tegovakon V®, porque apresenta maior poder de penetração, diminui a porosidade e a absorção de água por capilaridade, aumenta a resistência mecânica e provoca menor alteração da cor.

A continuidade do trabalho científico agora iniciado será realizada através do cumprimento de três fases, algumas das quais poderão ter desenvolvimento simultâneo, nomeadamente:

1. Avaliação da nocividade inicial e durabilidade das amostras de cerâmicas sãs e após consolidação;
2. Ensaio laboratoriais de envelhecimento acelerado, procurando simular a cristalização de sais no seio de amostras cerâmicas e posterior consolidação e avaliação do seu desempenho;
3. Avaliação da eficácia, nocividade inicial e durabilidade das amostras de cerâmicas dessalinizada, após consolidação.

REFERÊNCIAS

- [1] AZALONE, Marcella, CESTELLI, Cláudio, *Restoring the Loggia Bondi*, *Recuperare l'edilizia* 10, 50 (2007), 36-45.
- [2] ARAUJO, Rolano, *Restoration of a fired clay sculpture: Zinacantecuiltli and Xipe-totec*, *El correo del restaurador* 5 (2005).
- [3] MARCIAS, Vânia; GARCIA, Valeria *Rescue and conservation of a ceramic piece within Structure II of Calakmul, Campeche*, *El correo del restaurador* 5 (2005).
- [4] ROMICH, Hannelore [et al], *A new material for glass conservation: perspectives for glass conservation: perspectives for ceramics heritage*, In "The ceramics cultural heritage: proceedings of the international symposium "The Ceramics Heritage" of the 8th CIMTEC-World Ceramics Congress and Forum on New Materials, Florence, Italy, June 28-July 2, 1994", Monographs in materials and society Techna s.r.l. (1995), 613-620, [ISBN 8886538014].
- [5] PATERAKIS, Alice Boccia, *The consolidation and desalination of ceramic impregnated with sodium sulphate*, In "Materials issues in art and archaeology III: symposium held April 27-May 1, 1992, San Francisco, California, USA", Materials Research Society symposium proceedings, 267, Vandiver, Pamela B., Druzik, James R., Wheeler, George S. Freestone, Ian C., Editors. Materials Research Society (1992), 1071-1076, [ISBN 1-55899-162-X].
- [6] GRISSOM, Carol A. [et al], *Evaluation over time of an ethyl silicate consolidant applied to ancient lime plaster*, *Studies in Conservation*, Vol. 44 (1999), 113-120.
- [7] HORIE, C.V., *Material for conservation: organic consolidants, adhesives and coating*. Reino Unido: Elsevier Butterworth-heinemann (1987), 71-82, 103-112 e 154-161, [ISBN 0-408-01531-4].
- [8] www.estt.ipt/download/disciplina/2867, Química 3, Polímeros, João Luís Farinha Antunes, Escola Superior de Tecnologia de Tomar, Departamento de Arte, Conservação e Restauro, (data da consulta: 17/11/2010)
- [9] PINTO, A.P. Ferreira; RODRIGUES, J. Delgado, *Stone consolidation: the role of treatment procedures*, *Journal of Cultural Heritage* 9 (2008), Elsevier, 38-53.
- [10] BERDUCOU, M.C., *La Conservation en Archéologie. Méthodes et pratique de la conservation-restauration des vestiges archéologiques*, Masson, Paris (1990), 104-111, [ISBN: 2-225-81951-3].
- [11] AHMADI, Shokoufeh, *Adobe Conservation: Evaluation of silicone and acrylic consolidants*, a thesis submitted to the Art Conservation Program in the Department of Art in conformity with the requirements for the degree of Master of Art Conservation Queen's University Kingston, Ontario, Canada (2008).
- [12] PAMPLONA, Marisa Sofia Coutinho Lourenço, *Stone Consolidants and Water Repellents. Methodological study of conservation interventions: effectiveness, harmfulness and durability*, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico, Lisboa, (2007). Dissertação para o Grau de Doutoramento em Ciência de Engenharia.
- [13] PATERAKIS, Alice Boccia, *The Consolidation and Desalination of Ceramic Impregnated with Calcium Acetate*, ICOM Committee for Conservation, Vol. II (1993), 704-708.
- [14] VAZ, M.F.; PIRES, J.; CARVALHO, A.P., *Effect of the impregnation treatment with Paraloid B-72 on the properties of old Portuguese ceramic tiles*, *Journal of Cultural Heritage* 9 (2008), 269-276.
- [15] MOTA, L.; TOLEDO, R; VARGAS, H.; FARIA, R.T. Jr, *Caracterização Térmica e Estrutural em Cerâmicas Vermelhas*, in 17º CBECIM at - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil (2006), 842-851.

- [16] MANGUEIRA, G.M.; TOLEDO, R.; TEIXEIRA, S.; FRANCO, R.W.A., *A study of the firing temperature of archaeological pottery by X-ray diffraction and electron paramagnetic resonance*, Journal of Physics and Chemistry of solids, 72 (2004), 90-96.
- [17] MONTEIRO, Regina, *Cerâmica e vidros*, Seminário permanente de formação de professores, 2º semestre, Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, CENIMAT, Lisboa (1985/86).
- [18] TRINDADE, M.J.; DIAS, M.I.; COROADO, J.; ROCHA, F., *Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal*, Applied Clay Science, 42 (2009), Elsevier, 345-355.
- [19] MIRTÌ, Piero [e tal.], *Technology of production of red figure pottery from Attic and southern Italian workshops*, Analytical and Bio analytical Chemistry, Vol. 380, nº 4 (Out 2004), 712-718.
- [20] JONES, R. E., *Greek and cypriot pottery: a review of scientific studies*. Athens: The British School at Athens Fitch Laboratory Occasional Paper I (1986), 751-757, [ISBN 0-904887-01-4].
- [21] CULTRONE, Giuseppe; SEBASTIÁN, Eduardo; ELERT, Kerstin; TORRE, Maria José de la; CAZALLA, Olga; NAVARRO, Carlos Rodriguez, *Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks*, Journal of the European Ceramic Society, 24 (2004), 547-564.
- [22] SOUSA, Celso; GOMES, Figueiredo, *Minerais Industriais, Matérias-primas cerâmicas*, Instituto Nacional de Investigação Científica, Aveiro (1990), 101-104, 171-173, [ISBN 972-667-115-9].
- [23] ÖZKAYA, Özlem Aslan; BÖKE, Hasan, *Properties of Roman bricks and mortars used in Serapis temple in the city of Pergamon*, Materials Characterization, 60 (2009), Elsevier, 995-1000.
- [24] ELERT, Kerstin; CULTRONE, Giuseppe; NAVARRO, Carlos Rodriguez; PARDO, Eduardo Sebastián, *Durability of bricks used in the conservation of historic buildings-influence of composition and microstructure*, Journal of Cultural Heritage, 4 (2003), Elsevier, 91-99.
- [25] RAIMONDO, Mariarosa; DONDI, Michele; GARDINI, Davide; GUARINI, Guia; MAZZANTI, Francesca, *Predicting the initial rate of water absorption in clay bricks*, Construction and Building Materials, 23 (2009), Elsevier, 2623-2630.
- [26] Notas Técnicas para a Construção em Tijolo, Nota 6^A revista, Abril 1995. <http://5cidade.files.wordpress.com/2008/04/nota-tecnica-6a.pdf> (data da consulta 11/06/2011).
- [27] RODRIGUES, J. Delgado, *Consolidation of decayed stones. A delicate problem with few practical solutions*. Historical Constructions, P.B. Lourenço, P. Roca (Eds.), Guimarães (2001), 3-14.
- [28] ROSENQVIST, Anna M., *New Methods for the Consolidation of fragile Objects*. Recent Advances in Conservation, Contributions to the IIC Rome Conference, 1961, Edited by G. Thomson, London, Butterworths (1963), 140-144.
- [29] FAVARO, M.; MENDICHI, R.; OSSOLA, F.; SIMON, S.; TOMASIN, P.; VIGATO, P.A., *Evaluation of polymers for conservation treatments of outdoor exposed stone monuments, Part II: Photo-oxidative and salt-induced weathering of acrylic-silicone mixtures*, Polymer Degradation and Stability, Elsevier, 92 (2007), 335-351.
- [30] *Suggested Method for Determining Point Load Strength*, In International Society for Rock Mechanics Commission on Testing Methods, Working Group on Revision of the Point Load Test Method, Vol. 22, nº2 (1985), 51-60.
- [31] CASADIO, Francesca; TONIOLO, Lúcia, *Polymer treatments for stones conservation: methods for evaluating penetration depth*, Journal of the American Institute for Conservation, Vol. 43, nº 1, article 2 (2004), 03-21.

- [32] ROCHA, Manuel, *Propriedades índice e classificação das rochas*, In Mecânica das Rochas, Lisboa: LENEC (1981), paginas.fe.up.pt/~geng/ge/apontamentos/cap_3_GE.pdf (data da consulta 12/01/2011).
- [33] MONTEIRO, Regina, *Processos de fabrico de cerâmicos*, Lisboa: Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, CENIMAT.
- [34] BATTEY, M.H; PRING A., *Mineralogy for Students*, Third Edition, and England: Addison Wesley Longman Higher Education (1997), [ISBN 0-582-08848-8].
- [35] CRUZ, Maria das Dores; CORREIA, Vergílio Hipólito, *Cerâmica utilitária: normas de inventário*, Arqueologia, Instituto dos Museus e da Conservação, 1ª edição (2007), [ISBN 978-972-776-332-0], 52-57.
- [36] ANTUNES, João Luís Farinha, *Caracterização dos azulejos do século XVII. Estudos para a sua consolidação*, MSc thesis, Instituto Superior Técnico, Lisboa (1992), 103-118.
- [37] PÁPAY, Z.; TOROK, Á, *Physical changes of porous Hungarian limestones related to silicic acid Ester consolidant treatments*, Department of Construction Materials & Engineering Geology, Budapest University of Technology and Economics, Budapest, Hungary.
- [38] GOMES, Celso Figueiredo, *Argilas, o que são e para que servem*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1988), 7-11, 173-194.
- [39] MATLEINI, Mauro; MOLES, Arcangelo, *Ciencia y restauración: métodos de investigación*, Andalucía: Consejería de Cultura, IAPH (2001), 125-132.
- [40] BARRETO, João Francisco Carrapiço, *Cerâmica de Ornatos Brunidos de Povoados do Bronze Final do Sudoeste da Bacia do Enxóe*, Caracterização Química, Mineralógica e Textural, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Departamento de Conservação e Restauro (2010), Dissertação para o Grau de Mestre em Conservação e Restauro, Área de Especialização de Cerâmica.
- [41] DERRICK, Michele R.; STULIK, Dusan; LANDRY, James M., *Infrared spectroscopy in conservation science*, Los Angeles: The Getty Conservation Institute (1999), (Scientific Tools for Conservation).
- [42] MORRISON, R.; BOYD, R., *Química orgânica*, Fundação Calouste Gulbenkian. 7ª edição, 546.
- [43] BRACCI, S.; MELO, M.J., *Correlating natural ageing and Xenon irradiation of Paraloid B72 applied on stone*. Polymer Degradation and Stability, 80 (2003), Elsevier, 533-541.
- [44] VACCHIANO, Chiara Dolores; INCARNATO, Loredana; SCARFATO, Paola, ACIERNO, Domenico, *Conservation of tuff-stone with polymeric resins*, Construction and Building Materials (2007).
- [45] CHAROLA, A. Elena et al, *Manual Básico de Conservação para as Missões Jesuíticas dos Guaraní*, Programa de Capacitação para a Conservação, Gestão e Desenvolvimento Sustentável das Missões Jesuíticas dos Guaraní. World Monuments Fund, UNESCO, New York (2009), 74-79, [ISBN 10: 1880636042], [ISBN 13: 978-1-880636-04-6].
- [46] CLERCQ, Hilde De; ZANCHE, Stefania De; BISCONTIN, Guido, *TEOS and time: the influence of application schedules on the effectiveness of ethyl silicate based consolidants*, Volume 13, Issue 5, Publisher: Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika (2008), 305-318, [ISBN: 9788323122364].
- [47] ZENDRI, Elisabetta; BISCONTIN, Guido; NARDINI, Ilaria; RIATO, Sara, *Characterization and reactivity of silicatic consolidants*, Construction and Building Materials, 21 (2007), Elsevier, 1098-1106.


[48] Base de dados IRUG (Infrared and Raman Users Group) WWW.irug.org (data da consulta: 21/03/2011)

[49] SANTANA, Ana Paula Patrício Teixeira Ferreira Pinto França, *Conservação de Pedras Carbonatadas, Estudo e Seleção de tratamentos*, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico, Lisboa (Maio de 2002), Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Civil, 195, 204.

[50] SASSE, H.R., SNETHLAGE, R., *Methods for the evaluation of stone conservation treatments*, In: N. S. Baer e R. Snethlage, eds.- *Saving our Architectural Heritage*, John Wiley e Sons, Chichester (1997), 223-243.

ANEXO I



CERAMICA COLLET S.A. <i>Fundada en 1874</i> Pol. Ind. L'Oliana, s/n. Apdo. de correos 205 08292 Esparreguera - BARCELONA (Spain) Tel. +34 93 777 23 44 Fax +34 93 770 94 11 com@ceramicacollet.com www.sio-2.com	FICHA TÉCNICA / TECHNICAL SHEET			
	PF	970-1055°C		PASTA ROJA TRADICIONAL
				TRADITIONAL RED EARTHENWARE BODY

DESCRIPCIÓN / DESCRIPTION

Pasta roja tradicional de alfarería de alta calidad. Pasta muy polivalente y apreciada por su finura, plasticidad y regularidad. Su amplia gama de humedades permiten el conformado con cualquier técnica: torneado, modelado y moldeado (extrusión y prensado). Presenta unos coeficientes de dilatación idóneos para los esmaltes estándares de alfarería, tanto en mono como en bicocción. A destacar sus magníficos resultados en atmósfera reductora (técnica de reflejos metálicos).

Traditional red earthenware body. It is a high quality and polyvalent clay, very popular for its finesse and plasticity. Its wide range of softness makes it suitable for throwing, modelling and shaping processes (extruding and pressing). Its coefficients of thermal expansion are ideal for standard glazes for pottery, in both once and twice firing processes. Incredible results in reducing atmosphere can be obtained (metallic reflection technique).

GAMA Y PRESENTACIÓN / RANGE AND SUPPLYING FORM

Ref.	Humedad Water content % aprox.	Descripción Description	Consistencia* Consistency*		Presentación Supplying form
			Base mm	kg	
PFD	17	Pasta roja tradicional para prensa molde metálico Traditional red earthenware body for metal mould presse	10	5.5 - 7.0	cortes granel / units in bulk = 20 kg 1 palet = 60 cortes / units = 1200 kg
PFD*E	17	Pasta roja tradicional para prensa molde metálico Traditional red earthenware body for metal mould presse	10	5.0 - 6.5	cortes envasados / wrapped units = 20 kg 1 palet = 60 cortes / units = 1200 kg
PFS	19	Pasta roja tradicional para prensa molde escayola Traditional red earthenware body for plaster mould presse	15	6.0 - 7.5	cortes granel / units in bulk = 20 kg 1 palet = 60 cortes / units = 1200 kg
PFS*E	19	Pasta roja tradicional para prensa molde escayola Traditional red earthenware body for plaster mould presse	15	6.0 - 7.5	cortes envasados / wrapped units = 20 kg 1 palet = 60 cortes / units = 1200 kg
PFB*115	23	Pasta roja tradicional para torno y modelado Traditional red earthenware body for throwing and modelling	20	4.0 - 5.0	cortes granel / units in bulk = 15 kg 1 palet = 84 cortes / units = 1260 kg
PF*E	22	Pasta roja tradicional para torno y modelado Traditional red earthenware body for throwing and modelling	20	4.0 - 5.5	cortes envasados / wrapped units = 12.5 kg 1 palet = 96 cortes / units = 1200 kg
AFP	3	Pasta roja tradicional en polvo Traditional red earthenware body in powder	-	-	sacos / bags = 25 kg 1 palet = 30 sacos / bags = 750 kg
AFP*B	3	Pasta roja tradicional en polvo Traditional red earthenware body in powder	-	-	big bags = 1000 kg 1 palet = 1 big bag = 1000 kg

* Consistencia de extrusión. / Extrusion consistency (softness).

CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS / TECHNICAL DATA

Análisis Químico / Chemical Analysis %										Plasticidad / Plasticity (Atterberg)		Calimetría CaCO ₃ %
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	L.O.I	L.L.	I.P.	
53.90	17.60	6.33	0.86	5.41	2.67	0.30	3.63	0.11	8.90	41	18	10

Características en crudo Green and drying data			Características en cocido Firing data					Coeficientes de dilatación térmica lineal Coefficient of thermal expansion x10 ⁻⁷ °C ⁻¹			
Humedad Water content %	Contracción secado Drying shrinkage %	Resistencia seco Dry strength N/mm ²	Temperatura Temperature °C	Pérdida de peso Loss on ignition %	Absorción agua Water absorption %	Contracción cocción Firing shrinkage %	Resistencia cocido Fired strength N/mm ²	α25-300	α300-500	α500-650	α25-650
17	2.8	6.6	900	8.8	15.9	0.1	26.5	69.7	84.5	112.7	84.8
19	3.3		1000	8.9	15.7	0.6	27.9				
22	5.5		1100	8.9	12.9	1.5	29.4				

Los datos especificados son indicativos, procedentes de análisis de caracterización de muestras representativas y de promedios de controles rutinarios de fabricación. Las características de los productos son susceptibles de modificación.
The specified data is only an indication, stemming from the analysis of the characterization of representative samples, and from routine production averages. Product characteristics are subject to modifications.



BIU
INTERNACIONAL

Consultoria e Comércio, Lda.

Contribuinte N° 502 600 934 • Capital Social: 10.000€

Cons. Reg. Com. de Vila Franca de Xira n° 2446

TEGOVAKON®

ETILORTOSILICATO PARA CONSOLIDAÇÃO DE MATERIAIS MINERAIS DESAGREGADOS

Os agentes consolidantes **TEGOVAKON®** são sistemas monocomponentes, prontos para aplicação, à base de ester de silício e metilsiloxano com efeito consolidante (**TEGOVAKON® V**) e hidrofugante (**TEGOVAKON® T**).
Aplica-se preferencialmente sobre pedras deterioradas, betão e tijolos com desprendimentos arenosos e juntas estragadas.

FORMA DE UTILIZAÇÃO:

Agente consolidante **TEGOVAKON® V**

Agente consolidante **TEGOVAKON® T**

Conteúdo de compostos siliciorgânicos

> 75 % do peso (referido ao ortosilicato)

> 75 % do peso (referido ao ortosilicato e metilsiloxano)

Desprendimento mínimo de gel:
(matéria activa) seco até peso
constante (20 °C, 60 % de H.R.)

aprox. 34 % do peso

aprox. 38 % do peso

Densidade a 25 °C:

0.93 a 0.97 g/cm³

0.92 a 0.96 g/cm³

Ponto de inflamação (DIN 53213): 13 °C / 6 °C

Cor:

incolor (ligeiramente amarelo por vezes)

ARMAZENAMENTO:

Os agentes consolidantes **TEGOVAKON®** podem armazenar-se durante 6 meses, nos recipientes fechados e protegidos contra a humidade assim como a temperaturas não superiores a 30 °C.

ARMAZENAGEM E PROTECÇÃO LABORAL:

Símbolo: F + Xn idem

Normas

Classificação segundo as normas para líquidos inflamáveis.



PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO:

Antes de aplicar o consolidante **TEGOVAKON®** deve determinar-se o grau de deterioração e de sujidade decidindo-se se precisa de uma consolidação prévia antes do processo de limpeza. Em qualquer caso, é necessário uma limpeza prévia profunda das superfícies, mediante jacto de vapor ou água. Em caso de utilizar detergentes químicos, dever-se-á procurar eliminar os restos de detergente e do agente humectante, mediante uma lavagem posterior com abundante água, porque de contrário podem-se produzir descolorações parciais.

Se o fundo está muito deteriorado e primeiro precisa de uma consolidação do material residual, recomendamos um tratamento prévio com o consolidante **TEGOVAKON® V**. Uma vez endurecida a superfície, pode iniciar-se a limpeza atrás descrita.

Deve-se ter em conta o seguinte:

- As superfícies a tratar devem ser absorventes, estarem secas e limpas (antes do tratamento é preciso eliminar-se as crostas de sujidade, as algas e os musgos, assim como as eflorescências salinas).
- Proteger os vidros, as janelas e portas, assim como os materiais sensíveis aos solventes, tais como por exemplo, as juntas elásticas, contra os salpicos do agente consolidante.
- Tapar as plantas que se encontram na área de aplicação do produto.
- As superfícies recentemente restauradas devem endurecer primeiro.
- Eliminar todas as camadas de tintas antigas.
- Eliminar a presença de humidade ascensional nas paredes a tratar mediante a aplicação de uma barreira horizontal, por exemplo, mediante a injeção à pressão de **CAPILASIL**.

O tratamento mais eficaz obtém-se mediante a aplicação em cortina do consolidante sobre a superfície, até à saturação.

Poder-se-á também aplicar o referido produto por pulverização, (5-10 cm).

A aplicação com um rolo de pele de cordeiro, por exemplo, também é possível, se a camada aplicada for suficientemente regular.

Quando as superfícies estão fortemente deterioradas, recomenda-se repetir a aplicação, após a evaporação vez o solvente evaporado.

A aplicação do **TEGOVAKON®** também pode efectuar-se por vazio, imersão ou injeção, assim como por meio de compressas.

Para impregnar as zonas consolidantes com **TEGOVAKON® V**, o que recomendamos para proteger de forma eficaz as superfícies contra a posterior penetração de humidade, deve prestar-se atenção a que, o solvente aplicado no tratamento de consolidação precedente se tenha evaporado, para que haja tempo a reconstituir-se o necessário poder de absorção do suporte, para a posterior impregnação.



As temperaturas exteriores adequadas para a aplicação de **TEGOVAKON®** situam-se entre os 10 e 25 °C; as temperaturas abaixo de 0 °C são desaconselháveis.

EMBALAGEM:

Recipientes Standard de 1 l, 5 l e 25 l.

Tambores não retornáveis, de 190 kg (200 l), envernizados no interior.

PROPRIEDADES E EFEITO:

Por meio do seu efeito consolidante, **TEGOVAKON®** recuperará a capacidade sustentadora dos materiais onde se aplica, recompondo a estrutura mineral dos mesmos. Os agentes consolidantes são absorvidos por efeito capilar, de modo que podem operar também nas camadas mais profundas do material.

TEGOVAKON® reduz a difusão de água aos valores de uma pedra sã, de modo que a transpirabilidade dos suportes tratados pode-se comparar à das zonas não deterioradas. As superfícies tratadas conservam o seu aspecto natural, de modo que normalmente não se produzem alterações visuais.

Recomenda-se, não obstante, tratar sempre toda a superfície para assegurar que esta tenha uma aparência óptica uniforme. Com o objectivo de se conseguir a máxima segurança na sua aplicação, recomenda-se tratar primeiramente uma pequena superfície de teste, para verificar se se produzem mudanças de cor.

Depois de uma aplicação de **TEGOVAKON® V**, recomendamos efectuar uma hidrofugação com uma solução à base de TEGOSIVIN HL (Aguasil), pronto a usar, para evitar que possa penetrar a chuva e, com ela, as substâncias nocivas que leva dissolvida.

Se se aplica o agente consolidante **TEGOVAKON® T**, não é preciso nenhuma hidrofugação posterior, já que este produto possui um efeito hidrófobo adicional. Apesar disso, em muitos casos, será necessário dar preferência ao agente consolidante **TEGOVAKON® V**, sobretudo naqueles casos onde existe uma deteriorização importante, o que implica a necessidade de várias aplicações do agente consolidante.

TEGOVAKON® V deve aplicar-se também, quando, depois da consolidação, se efectuem reparações da pedra ou engastes em cor.

As principais características dos consolidantes **TEGOVAKON®**:

- Efeito consolidante
- Monocomponente
- Substâncias activas compatíveis com os materiais de construção.
- Elevado poder de penetração.
- Seco ao tacto.
- Resistente à intempérie
- Conservação da respirabilidade.
- Normalmente não se produz nenhuma alteração óptica das superfícies tratadas.



BIU
INTERNACIONAL

Consultoria e Comércio, Lda.

Contribuinte N° 502 600 934 • Capital Social: 10.000€

Cons. Reg. Com. de Vila Franca de Xira n° 2446

- Boa aceitabilidade de tintas nas superfícies tratadas com **TEGOVAKON® V** (no caso de **TEGOVAKON® T** só de sistemas à base de solventes).

A profundidade de penetração do agente consolidante **TEGOVAKON®** depende do poder absorvente do suporte, da quantidade de material aplicado e do método de aplicação. Para calcular o consumo exacto e o grau de distribuição obtido, aconselhamos aplicar o produto, primeiramente, numa superfície de teste. Nos materiais habituais, podemos contar com um consumo de 0.5 a 1.5 l/m², mas em alguns casos estas quantidades poderão ser maiores. Recomendamos uma leitura atenta das nossas indicações para evitar qualquer dano possível. Esta informação dá-se segundo os nossos últimos conhecimentos, e sem compromisso algum da nossa parte. Tão pouco nos responsabilizamos nos casos de falta de consulta. Esta ficha técnica perde a validade ao ser substituída por outra.



PARALOID™ B-72 100%

Solid Grade Thermoplastic Acrylic Resin

Description

PARALOID B-72 general-purpose thermoplastic acrylic resin is similar to PARALOID B-66 acrylic resin but capable of forming softer films. The approximate hardness (KHN) is 10-11 compared to 12-13 for PARALOID B-66 resin.

PARALOID B-72 acrylic resin is unique in possessing a high tolerance for ethanol. The property allows its use in applications not tolerant of strong solvents. The alcohol dispersions may be cloudy or milky. However, they form clear, coherent films.

PARALOID B-72 has low reactivity with sensitive phosphorescent and luminescent pigments to produce stable, durable, non-yellowing coatings. It is compatible with vinyls, cellulose, chlorinated rubbers, and silicones. It is well suited for white and metallic aerosols, clear coatings for wood, nitrocellulose modified coatings for general product finishing, pigment dispersion (fluorescent), flexographic printing inks, and gravure plastic coatings.

Solubility

Information about the solvent compatibility of PARALOID B-72 acrylic resin can be found in Rohm and Haas brochure **82A114—PARALOID Solid Grade Resins, Solvent Selection Chart**.

Typical Properties

These properties are typical but do not constitute specifications.

Physical Form	Pellets
Bulk Density, 25°C, lb/gal	9.6
Solubility Parameter	9.3
Tg (°C)	40
Ultimate Hardness of Clear Films, KHN	10 to 11
Chemical Composition	EMA Copolymer

Properties in White Lacquers¹

Tukon Hardness		Whiteness		Cross Hatch ³	
30 min. at 180°F	2.9	(K color low numbers best)		30 min. at 180°F	0
30 min. at 300°F	12.1	30 min. at 300°F	7.7	30 min. at 300°F	0
		16 hrs. at 350°F	11.8		
Pencil Hardness		Flexibility ² , 1/8, 1/4, 1/2		Mustard Staining	
30 min. at 180°F	H	inch mandrels		(30 minute exposure)	
30 min. at 300°F	H	30 min. at 180°F	0, 0, 0	30 min. at 180°F	Light
		30 min. at 300°F	4, 3, 2	30 min. at 300°F	Light
Gloss, 20°		Printing, 2 psi for		Gasoline Resistance	
30 min. at 180°F	77	1 hour at 140°F		(15 minute exposure)	
30 min. at 300°F	76	30 min. at 180°F	V. Heavy	30 min. at 180°F	Wipes Off
		30 min. at 300°F	Moderate	30 min. at 300°F	Wipes Off
Gloss, 60°		Knife Adhesion		Spray Conditions	
30 min. at 180°F	93	30 min. at 180°F	Very Good	Viscosity, No. 4 Ford Cup, sec. 15	
30 min. at 300°F	92	30 min. at 300°F	Very Good	Solids Content, %	25.0

Note: Drying the coatings at 300°F for 30 minutes simulates final properties of the resin.

¹The white lacquers were formulated at a titanium dioxide/binder ratio (solids basis) of 30/70. The properties were determined after coatings were sprayed on Bonderite 1000.

²The degree of cracking at the bend over each mandrel is rated on a 0 (no failure) to 10 (complete flaking) scale.

³The degree of flaking at the scribed cross hatch is rated on a 0 (no failure) to 5 (complete lift off) scale.

Additional Information

PARALOID B-65 is supplied in a powder form that is easily dissolved in aromatic hydrocarbons as well as a variety of esters and ketones.

The product detailed in this bulletin is supplied from our manufacturing facility in Louisville, Kentucky, USA with conformance to the requirements of ISO 9002 or to local equivalent quality protocols ensures consistently high standards, immaterial of the source, although the pack size and method of packaging may differ.

This product is available in Asia Pacific through Wilbur Ellis Co./Connell Bros. Co.

Safe Handling Information

Rohm and Haas Material Safety Data Sheets (MSDS) contain pertinent information that you may need to protect your employees and customers against any known health or safety hazards associated with our products. Rohm and Haas Company recommends that you have your local Rohm and Haas technical representatives supply you with MSDS on all our products before using them in your facilities. We also suggest that you contact the suppliers of other materials recommended for use with our products for appropriate health and safety regulations before use.

Chemical Registration

Many countries within the Asia-Pacific region require the registration of chemicals, either imported or produced locally, prior to their commercial use. Violation of these regulations may lead to substantial penalties imposed upon the user, the importer or manufacturer, and/or cessation of supply. It is in your interests to ensure that all chemicals used by you are registered. Rohm and Haas Company does not supply unregistered products unless permitted under limited sampling procedures as a precursor to registration.

Rohm and Haas Company makes no warranties, either expressed or implied, as to the accuracy or appropriateness of this data and expressly excludes any liability upon Rohm and Haas arising out of its use. We recommend that the prospective users determine for themselves the suitability of Rohm and Haas' materials and suggestions for any use prior to their adoption.

Suggestions for use of our products or the inclusion of descriptive material from patents and the citation of specific patents in this publication should not be understood as recommending the use of our products in violation of any patent or as permission or license to use any patents of the Rohm and Haas Company. Material Safety Data Sheets outlining the hazards and handling methods for our products are available on request.

ACRYSOL, AVANSE, ELASTENE, FASTRACK, KATHON, LUCIDENE, MAINCOTE, OROTAN, PARALOID, PRIMAL, ROCIMA, ROPAQUE, ROSHIELD and WIKOLITH are trademarks of Rohm and Haas Company, or of its subsidiaries or affiliates. RHOPLEX and TAMOL are intended to designate goods sold in North and South America; the same goods may be sold in other countries generally under other company trademark designations.

All other trademarks shown in this bulletin are the property of the respective manufacturers or agents.



ANEXO II



Tabela II.1 – Identificação dos provetes, das análises e dos ensaios efectuados.

		Amostras de cerâmica consolidantes/ métodos de aplicação					
Grupo	Ref.	GRUPO I Silicato Etilo/lmer são	GRUPO II Polímero acrílico/lmer são	GRUPO III Silicato Etilo /Pincelagem	GRUPO IV Polímero acrílico /Pincelagem	Objectivo	Método
Consolid.							
-	0* a,b,c,d**	-	-	-	-	Caracterização Mineralógica	• Difracção de raios X (DRX)
Silicato de etilo e polímero acrílico	-	-	-	-	-	Caracterização da composição química	• Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)
-	-	C1, C2, C3, C4, C5	C6,C7,C8, C9,C10	C11,C12,C13,C14, C15	C16,C17,C18, C19,C20	Avaliação de consumo do consolidante	• Pesagem
-	d**	C1	C6	C15	C17	Caracterização morfológica da cerâmica e avaliação da profundidade de penetração dos consolidantes	• Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV-EDE) • Microtomografia de raios X (μ -CT) • Porosimetria de mercúrio (PM)
		C1, C2, C3, C4, C5	C6,C7,C8, C9,C10	C11,C12,C13,C14, C15	C16,C17,C18, C19,C20	Avaliação da alteração da porosidade	• Ensaios de porosidade aberta • Velocidade de propagação ultrasónica
		C1, C2, C3, C4, C5	C6,C7,C8, C9,C10	C11,C12,C13,C14, C15	C16,C17,C18, C19,C20	Avaliação da capilaridade	• Ensaios de capilaridade, curvas cinéticas
	a,b,c* *	C2,C3, C4	C7,C8,C9	C11,C12, C13	C16,C18,C19	Determinação da permeabilidade da superfície e profundidade penetração do consolidante	• Ângulo de contacto e tempo de absorção da micro-gota
		C1, C2, C3, C4, C5	C6,C7,C8, C9,C10	C11,C12,C13,C14, C15	C16,C17,C18, C19,C20	Caracterização Colorimétrica	• Espectrocolorimetria
	a,b,c*	C2,C3, C4	C7,C8,C9	C11,C12, C13	C16,C18,C19	Avaliação da resistência mecânica	• Compressão pontual

* Provede de referência em pasta cerâmica crua

** Provedes de referência em pasta cerâmica cozida, não consolidada.

ANEXO III



1 - Porosidade acessível à água

Os provetes foram secos na estufa ventilada (70° C) até peso constante, depois de arrefecidos foram colocados no vácuo à pressão de 2.0 ± 0.7 KPa, durante 24 horas. Introduziu-se água destilada no recipiente, que continha os provetes, até estes ficarem submersos e mantiveram-se nas mesmas condições de pressão durante mais 24 horas. Restabeleceu-se a pressão atmosférica e os provetes permaneceram imersos à pressão atmosférica, mais 24 horas.

Os testes foram executados em três etapas: pesagem quando secos, pesagem hidrostática (peso quando os provetes estão imersos em água) e pesagem quando retirados da água e enxutos. A porosidade aberta à água foi calculada a partir da seguinte equação:

$$P = (M_{\text{sat}} - M_0) / (M_{\text{sat}} - M_{\text{im}}) \times 100\%$$

Em que:

P= porosidade

M_0 = massa do provete seco (g)

M_{im} = massa do provete saturado imerso (g)

M_{sat} = massa do provete saturado com as faces enxutas (g)

2 - Absorção de água por capilaridade

Os provetes foram previamente secos em estufa ventilada (70°C±5°C) até massa constante e depois arrefecidos e pesados (M_d).

Posteriormente, foram colocados num recipiente, com um volume constante de água destilada ao longo do ensaio. Trata-se do volume de água necessário para que aproximadamente 3mm±1mm da altura dos provetes permaneça imersa.

Em intervalos de tempo pré-estabelecidos, inicialmente muito curtos e depois mais longos, cada um dos provetes foi retirado do recipiente, ligeiramente enxuto com um pano húmido, imediatamente pesado e recolocado no local inicial.

A proposta apresentada na norma EN 1925, para os tempos de controlo do peso de uma amostra de rocha com porosidade média a alta, é a seguinte: 1, 3, 5, 10, 15, 30, 60, 480 e 1440 minutos (podendo-se prosseguir as medições caso se verifique que as variações existentes entre pesagens sucessivas ainda é grande).

Registou-se os tempos (t_i) e as massas correspondentes (m_i) para cada provete, traçou-se o respectivo gráfico e obteve-se o valor do coeficiente de absorção de água por capilaridade. Em geral, os pontos experimentais tendem a alinhar-se segundo dois ou mais segmentos rectilíneos, sendo o coeficiente de absorção de água por capilaridade (C) dado pelo coeficiente angular da parte inicial do traçado rectilíneo do gráfico.

O coeficiente de absorção de água por capilaridade pode ser calculado em qualquer ponto, através do quociente entre a ordenada e a abcissa desse ponto:

$$C = \frac{m_i - M_d}{A \times \sqrt{t_i}} \quad [g.m^{-2}.s^{1/2}]$$

Sendo:

A - área da base do provete (m²)

Caso o coeficiente de correlação linear obtido a partir dos pontos experimentais na parte inicial do gráfico não seja satisfatório, é necessário recorrer a funções de regressão não lineares.

3 - Determinação do ângulo de contacto estático cerâmica-água

O método consiste na medição do ângulo de contacto estático formado pela micro-gota de água desionizada com sensivelmente 3,5 µL, aplicada com uma micro-seringa afastada 10 mm da superfície de ensaio (fig. III.1).

O aparelho utilizado é um goniómetro CAM 100, equipado com uma câmara de vídeodigital, com uma lente de 50 mm e resolução de 650x, 480 pixels. Foi registada uma sequência de imagens durante, pelo menos 100 segundo a partir do momento da deposição da gota, o que permitiu monitorizar a evolução do ângulo durante esse período. O ângulo de contacto foi calculado com recurso ao software CAM 100 e o valor utilizado neste estudo corresponde ao valor médio dos ângulos de contacto medidos à esquerda e direita da gota. Fizeram-se várias medições em pontos distintos da superfície e seleccionaram-se três. As medições na secção transversal foram feitas em intervalos regulares de 2,5mm; 5mm; 7,5mm; 10mm; 12,5mm e 15 mm a partir da superfície consolidada para o interior.

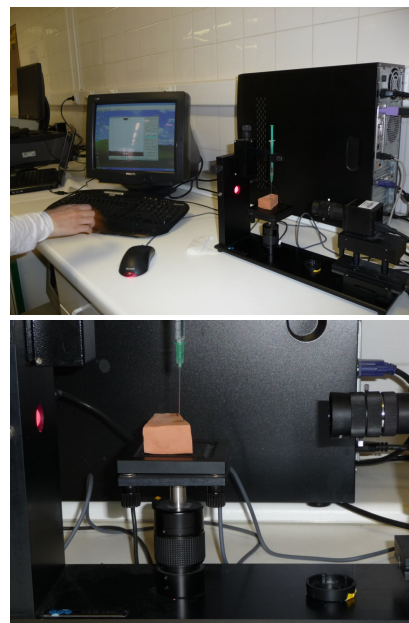


Fig. III.1 – Equipamento utilizado para a determinação do ângulo de contacto estático e tempo de absorção da micro-gota.

4 - Resistência à compressão pontual (Point-Load Test)

Para este ensaio foram seleccionados: 3 provetes de referência (a,b,c) e 3 provetes representativos de cada consolidante e método de aplicação. Os provetes foram colocados com a face A, a face consolidada, virada para cima (no caso particular da consolidação, por pincelagem).

O aparelho utilizado consiste num sistema de aplicação de forças, através de duas ponteiras cónicas normalizadas, entre as quais se colocou o provete, registando-se a carga de rotura (KN) e a distância entre ponteiras no momento da rotura. Utilizou-se para o efeito um equipamento ELE International Ltd, modelo 77-0110. Cada provetes foi sujeito a uma carga pontual perpendicular à face consolidada, no



Fig. III.2 – Equipamento utilizado no ensaio de resistência à compressão pontual.

centro, até à rotura (fig.III.2). Com o valor da tensão no momento de rotura é possível determinar o índice de resistência à compressão pontual (I_s), que se traduz por:

$$I_s = P/D^2 \quad [10^3 \text{ MPa}]$$

Em que:

P = Força que conduz á rotura (K/N)

D = Distância entre as duas ponteiros cónicas que aplicam a força (mm)

5 - Velocidade de propagação das ondas longitudinais

As ondas ultrassónicas são produzidas a partir de impulsos eléctricos gerados por transdutores. Tendo por base a distância entre os transdutores de emissão e recepção e o tempo que as ondas demoram a percorrer essa distância, pode determinar-se a velocidade de propagação das ondas ultrassónicas (fig. III.3).

As medições foram feitas em 3 pontos situados no centro de 3 faces: 1 na face **A** e 2 nas faces perpendiculares e contíguas (**B** e **C**) (fig.III.4). Em cada ponto foram feitas 4 leituras com o aparelho STEINKAMP ULTRASONIC TESTER BP – 7, utilizando transdutores troncocónicos, antes e após o tratamento. Os transdutores foram montados em posição de transmissão directa.

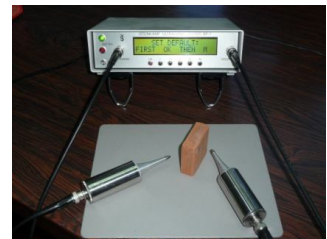


Fig. III.3 – Equipamento utilizado para a determinação da velocidade de propagação de ondas longitudinais.

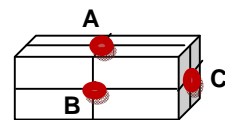


Fig. III.4 – Representação do provete e localização dos pontos medidos.

6 - Caracterização colorimétrica

Foram feitas 8 leituras em cada 4 pontos distintos de cada provete, na face **A** (a face maior que foi consolidada), antes e três semanas após a consolidação. A leitura de cada valor colorimétrico resultou da média de oito medições consecutivas individuais. Foi utilizado para o efeito um espectrocolorímetro portátil MINOLTA (model CM508i) (fig.III.5). Este equipamento possui um sistema de iluminação difusa e um ângulo de observação de 8° sobre a normal à amostra em estudo (geometria d/8). A área de medição é de aproximadamente 8mm. Nas medições efectuadas foi utilizado o observador normalizado CIE 2° e o iluminante D₆₅ (representa a luz média diurna incluindo a radiação ultravioleta com temperatura de cor correlacionada 6504K) ASTM-D2244-79 / D2244-85. Para a quantificação da cor foram adoptadas neste trabalho, as coordenadas cromáticas no sistema colorimétrico de referência CIE 1931, no espaço cromático uniforme CIE 1976 (CIELAB). O parâmetro L* indica a localização da cor no eixo claro-escuro

(preto $L^*=0$ e o branco puro $L^*=100$) que é perpendicular ao plano formado pelos eixos vermelho-verde (valores de a^*) e azul-amarelo (valores de b^*).

O cálculo da variação de cor total (ΔE) é efectuado por diferença entre os parâmetros de cor antes da consolidação (L^*_0 , a^*_0 , b^*_0) e esses mesmos parâmetros após consolidação (L^*_1 , a^*_1 , b^*_1), no espaço CIELAB, e é dada pela equação:

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$$



Fig. III.5 – Espectrocolorímetro usado para a caracterização da cor.

ANEXO IV



Tabela IV.1 - Picos e vibrações associados ao espectro FTIR do Paraloid B-72® (variação dos números de onda entre 650-4000)

Espectro- Paraloid B-72®		
Nº de onda (cm ⁻¹)	Forma e intensidade	Vibrações associadas
2985.20	fr, fi	Distensão C-H
2951.23		
1731.89	mt, f, fi	Distensão C=O
1448.40	fr, fi	Flexão C-H
1385.26		
1238.92	m, fi	Distensão C-O
1176.75	m, fi	Distensão C-O
1149.98		
1025.11	mt, fr, fi	Distensão C-O
f-forte; m-médio; fr-fraco; mt-muito; l-largo; fi-fino		

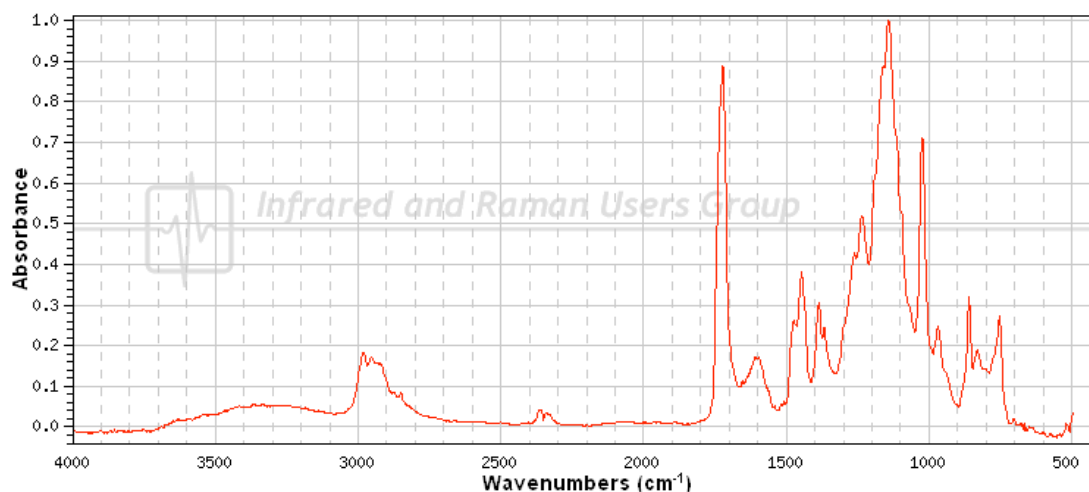


Fig. IV.1 - Espectro de referência do Paraloid B72®
 Fonte: Base de dados IRUG (Infrared and Raman Users Group) ISR00020

Tabela IV.2 - Picos e vibrações associados ao espectro FTIR do Tegovakon V® (variação dos números de onda entre 400-4000)

Espectro- Tegovakon V®		
Nº de onda (cm ⁻¹)	Forma e intensidade	Vibrações associadas
3434.9	f, l	Distensão O-H
2929.6	fr, m	Distensão CH ₃
1269*	fr, fi	Distensão simétrica Si-C
1108*	m, fi	Distensão Si-OCH ₃
1086,5	f, fi	Distensão Si-O-Si
794,7	fr, fi	Distensão Si-CH ₃
f-forte; m-médio; fr-fraco; mt-muito; l-largo; fi-fino		

* Em concordância com os valores registados em [29]

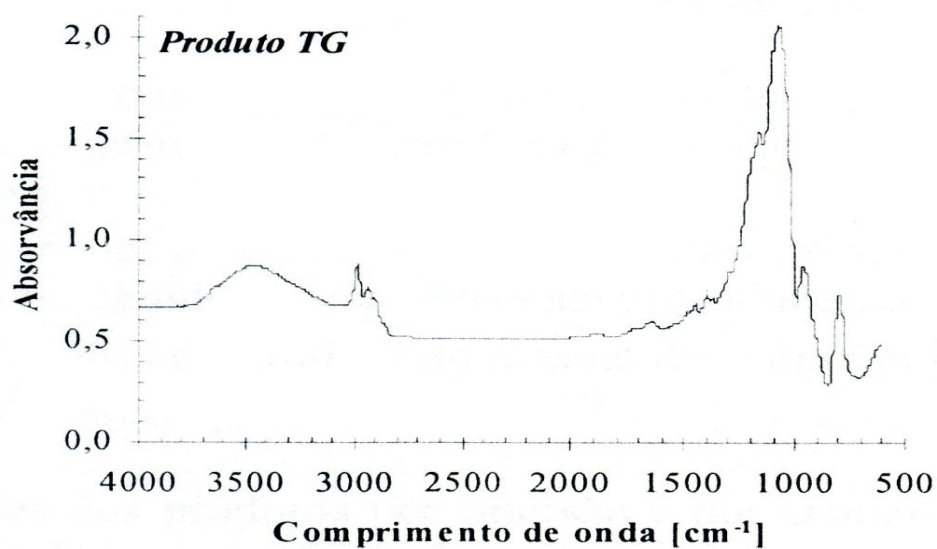


Fig. IV.2 - Espectro de referência do Tegovakon V®
Fonte: [49]

ANEXO V



Tabela V.1- Caracterização da presença de consolidante (AS).

Grupo	Consolidante/método de aplicação	Quantidade de produto absorvido (kg/m^2) (n=5)	Produto retido (%) (n=5)
		Valor médio	Valor médio
Grupo I	Silicato de etilo, por imersão	4,1 ($\pm 1,0$)	11,0 ($\pm 0,5$)
Grupo II	Polímero acrílico, por imersão	3,3 ($\pm 0,8$)	1,1 ($\pm 0,1$)
Grupo III	Silicato de etilo, por pincelagem	1,6 ($\pm 0,3$)	3,5 ($\pm 0,3$)
Grupo IV	Polímero acrílico, por pincelagem	0,1 ($\pm 0,0$)	0,4 ($\pm 0,0$)

Tabela V.2 – Porosidade aberta acessível à água.

Grupo	Consolidante/método de aplicação	Porosidade inicial (%) (n=5)*	Porosidade após a consolidação (%) (n=5)
		Média	Média
Grupo I	Silicato de etilo, por imersão	25,1 ($\pm 0,6$)	9,6 ($\pm 2,9$)
Grupo II	Polímero acrílico, por imersão	22,8 ($\pm 1,3$)	21,8 ($\pm 0,8$)
Grupo III	Silicato de etilo, por pincelagem	24,0 ($\pm 1,9$)	15,8 ($\pm 1,0$)
Grupo IV	Polímero acrílico, por pincelagem	24,2 ($\pm 1,0$)	24,7 ($\pm 0,7$)

* Os valores apresentados correspondem aos valores médios (\pm desvio-padrão).

Tabela V.3 – Coeficiente de absorção de água por capilaridade.

Grupo	Consolidante/método de aplicação	Coeficiente de absorção antes consolidação ($\text{g/m}^2\text{s}^{1/2}$) (n=5)	Coeficiente de absorção após consolidação ($\text{g/m}^2\text{s}^{1/2}$) (n=5)
		Média	Média
Grupo I	Silicato de etilo, por imersão	103,3 ($\pm 22,0$)	1,9 ($\pm 0,6$)
Grupo II	Polímero acrílico, por imersão	100,9 ($\pm 20,4$)	17,4 ($\pm 15,8$)
Grupo III	Silicato de etilo, por pincelagem	105,7 ($\pm 16,9$)	11,9 ($\pm 6,2$)
Grupo IV	Polímero acrílico, por pincelagem	99,4 ($\pm 24,2$)	77,2 ($\pm 34,9$)

Tabela V.4 – Incremento da velocidade de propagação ultrassónica medida nas três faces (%).

Grupo	Consolidantes/método de aplicação	Incremento da velocidade de propagação ultrassónica (%)		
		Face A	Face B	Face C
Grupo I	Silicato de etilo, por imersão	13,9	5,5	5,2
Grupo II	Polímero acrílico, por imersão	22,9	15,9	12,2
Grupo III	Silicato de etilo, por pincelagem	23,1	11,1	37,1
Grupo IV	Polímero acrílico, por pincelagem	16,7	7,3	9,6

Tabela V.5 – Valores de resistência à compressão pontual.

Grupo	Consolidantes/método de aplicação	Média do índice de resistência à compressão pontual (Is)(%)	Incremento do índice de resistência à compressão pontual (%)
Referência	Provetes consolidados não	3,8 ($\pm 0,0$)	-
Grupo I	Silicato de etilo, por imersão	4,8 ($\pm 0,0$)	3,8
Grupo II	Polímero acrílico, por imersão	4,5 ($\pm 0,0$)	3,5
Grupo III	Silicato de etilo, por pincelagem	4,7 ($\pm 0,0$)	3,7
Grupo IV	Polímero acrílico, por pincelagem	4,3 ($\pm 0,0$)	3,3

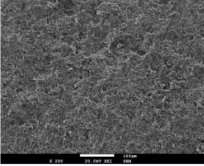
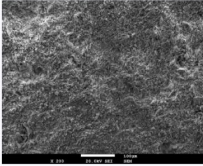
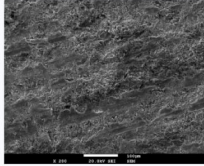
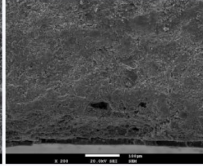
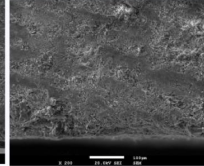
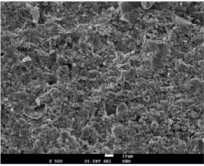
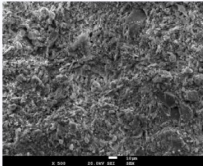
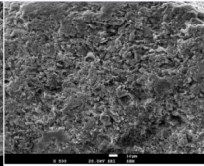
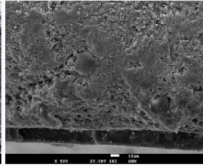
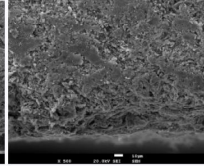
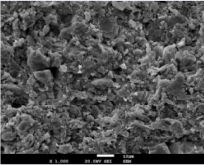
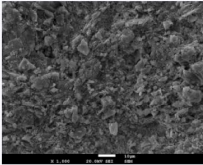
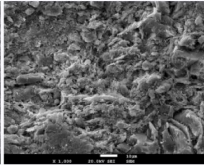
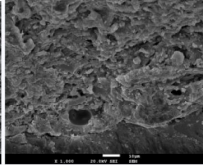
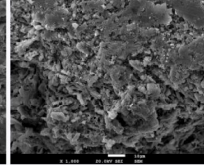
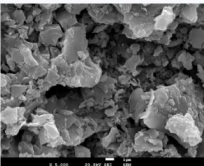
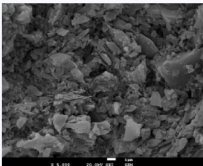
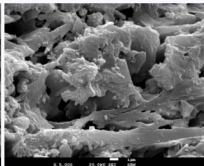
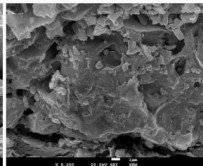
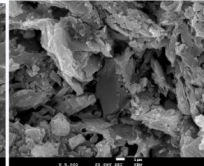
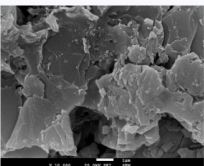
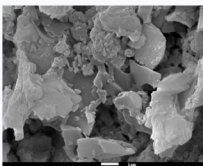
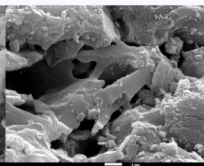
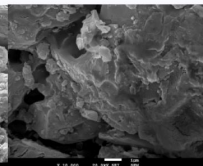
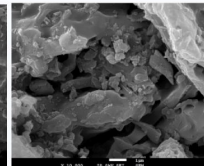
Tabela V.6 – Variação da cor nas coordenadas L* a* b*.

Grupo	Consolidante/método de aplicação	L (n=5)		a (n=5)		b (n=5)		Δ (Após consolidação – Antes consolidação)		
		Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	L	a	b
Grupo I	Silicato de etilo/imersão	57,7	50,4	20,3	20,2	25,0	23,9	-7,3	0,0	-1,1
Grupo II	Polímero acrílico/imersão	58,1	51,7	20,7	20,5	26,4	23,9	-6,4	-0,1	-2,5
Grupo III	Silicato de etilo/pincelagem	58,4	53,7	20,8	20,2	26,8	24,9	-4,7	-0,5	-1,8
Grupo IV	Polímero acrílico/pincelagem	58,4	47,0	20,8	21,1	26,8	22,3	-11,4	0,3	-4,5

ANEXO VI



ANEXO VI – MEV-EDE/MICROFOTOGRAFIAS DA ESTRUTURA CERÂMICA ANTES E APÓS TRATAMENTO DE CONSOLIDAÇÃO

Cerâmica não consolidada	Cerâmica consolidada com polímero acrílico , por imersão	Cerâmica consolidada com silicato de etilo , por imersão	Cerâmica consolidada com polímero acrílico , por pincelagem	Cerâmica consolidada com silicato de etilo , por pincelagem	Ampiação	
					200x	A – Poros irregulares de contornos angulosos característicos de um grau de vitrificação incipiente e micro-estrutura laminar.
					500x	B – Maior homogeneidade da micro estrutura resultante do preenchimento dos poros pelo polímero acrílico. C – Manutenção aparente da porosidade, revestimento dos poros pelo silicato de etilo.
					1000x	D – Formação de um filme à superfície.
					5000x	F – Ausência de filme, o consolidante foi absorvido pelo substrato, mantendo aparentemente a porosidade.
					10 000x	
A	B	C	D	F		